

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

No. 45.

9 November 1918.

15^e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Chemisch Jaarboekje 1920. — Tijdschriftenlijst en boekenlijst. — Dr. W. P. JORISSEN, Ernst Cohen (8 Nov. 1893—8 Nov. 1918). — Dr. TH. STENGERS, Onderzoekingen omtrent allotropie van Prof. Dr. E. Cohen. — Dr. W. D. HELDERMAN, De electrochemische onderzoekingen van Prof. Dr. E. Cohen. — Dr. A. L. TH. MOESVELD, De piëzochemische onderzoekingen van Prof. Dr. Ernst Cohen. — Prof. Dr. H. R. KRUYT, Bibliografie Ernst Cohen. — Boekaankondigingen. — Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Vraag en aanbod. — Correspondentie.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Adresveranderingen:

A. H. KERSTJENS, Vondelstraat 41, Nijmegen.
G. COETTSCH, scheik. ing., N. V. Utrechtsche Asphaltfabriek v/h. Stein & Takken, afd. „Koolteer” (v/h. Mij. tot bereiding van Koolteerprodukten), Krimpen a/d. IJssel.

Dr. P. J. MONTAGNE, *Secretaris*,
Schelpenkade 46, Leiden.

Chemisch Jaarboekje 1920.

Alleen met wenschen, die vóór 1 Jan. 1919 bij de Redactie inkomen, kan bij de bewerking van dezen nieuwen druk rekening worden gehouden.

W. P. JORISSEN.

Tijdschriftenlijst en boekenlijst.

Hun, die fouten hebben gevonden in de tijdschriftenlijst en de boekenlijst, voorkomend in het Chem. Jaarboekje, wordt dringend verzocht deze mede te deelen aan den Heer A. SLINGERVOET RAMONDT, scheik. ing., secretaris der Bibliotheekcommissie, Keizerstraat 100, te Helder, daar een nieuwe uitgaaf van deze lijsten voor Chem. Jaarb. 1920 bewerkt wordt.

ERNST COHEN
8 Nov. 1893—8 Nov. 1918:

DOOR

W. P. JORISSEN.

„Work, finish, publish”. Deze woorden van FARADAY gaf VAN 'T HOFF den 8^{sten} November 1893 zijn leerling ERNST COHEN mede op zijn wetenschappelijke loopbaan¹⁾. VAN 'T HOFF was er van overtuigd, dat zijn raad door den jongen doctor in de scheikunde kon en zou worden opgevolgd, want deze had getoond een ernstig werker, een handige experimentator te zijn. En zijn lust in het publiceeren van verkregen uitkomsten was ook reeds gebleken.

Een blik in de statige bibliografie, die deze levensschets vergezelt, zal ook den niet-ingewijde dadelijk doen zien, dat hard gewerkt is, dat resultaten verkregen zijn en dat deze ten algemeenen nutte in het licht zijn gegeven.

ERNST JULIUS COHEN -- dit is zijn naam voluit -- werd den 7^{den} Maart 1869 te Amsterdam geboren, op een Zondag: een gelukkig voortleeken. Zijn levensloop tot nu toe heeft hem dan ook als een Zondagskind gekenmerkt.

De chemie zit hem in het bloed van vaders zijde.

Deze, JACQUES COHEN²⁾, 24 Maart 1833 te Dusseldorf geboren, studeerde te Giessen onder LIEBIG, daarna te Heidelberg onder BUNSEN en promoveerde aldaar 18 April 1858 tot doctor in de chemie.

Na te Brussel directeur eener chemische fabriek te zijn geweest, werd hij in 1860 directeur van de Salmiakfabriek der firma VAN DER ELST en MATTHES te Amsterdam. In 1864 richtte hij met eenige anderen de Maatschappij voor Chemische Industrie (Nederlandsche Koolteerstokerij), op, waarvan hij tot zijn overlijden (24 Febr. 1881) directeur is geweest. Door naturalisatie was hij Nederlander geworden, evenals zijn vrouw JOHANNA ROSENTHAL (geb. 10 Mei 1835 te Hannover), met wie hij 13 Augustus 1863 was gehuwd. Van hun kinderen is ERNST JULIUS het derde.

Na eenig huisonderwijs te hebben genoten, ging ERNST op ongeveer

¹⁾ Zie ERNST COHEN, Uitersten op het gebied der algemeene of physische chemie; 1901, 39.

²⁾ Nieuw Nederl. Biogr. Woordenboek IV, 443 (1918).



ERNST COHEN
1911.

8-jarigen leeftijd naar school, de „Spiegelschool”, vier jaren later deed hij toelatingsexamen voor de Hoogereburgerschool met 5-jarigen cursus.

De chemie en de physica — om ons tot deze te bepalen — werden daar uitnemend gedoceerd door DR. N. VAN DE WALL en DR. A. VAN HENNEKELER. Eerstgenoemde overleed in 1886, waarna DR. L. TH. REICHER ¹⁾ tot tijdelijk leeraar werd benoemd. Ook diens lessen werden zoo gewaardeerd, dat de leerlingen der vijfde klasse, waaronder ERNST COHEN, een rekwes^t aan den Gemeenteraad zonden, waarin verzocht werd, den nieuwen docent als opvolger van wijlen DR. VAN DE WALL te benoemen. De gewenschte aanstelling vond echter niet plaats.

Reeds kort nadat ERNST begonnen was op de H.B.S. scheikundelessen te volgen, verklaarde hij, in de chemie te willen studeeren. Deze neiging voerde hem waarschijnlijk ook tot de beoefening der fotografie, waartoe de zomervacanties, die hij met zijn ouders vaak in Zwitserland doorbracht, veel gelegenheid gaven; het is te begrijpen, dat menige foto van de bezochte plaatsen werd medegebracht: ook thans zijn er nog afdrukken uit dien tijd overgebleven.

De ervarenheid van den jeugdigen fotograaf blijkt uit den prijs, die hem in een wedstrijd, door de Vereeniging „Helios” uitgeschreven, werd toegekend; bovendien hadden de publicatie's, door hem in zijn studententijd in het licht gegeven, ook uitsluitend betrekking op de fotografeerkunst en haar toepassingen, zooals het fotografeeren van zwemmende visschen en van vochtstralen.

Na het eindexamen der H.B.S. in 1886 kwam de voorbereiding voor het Staatsexamen. DR. J. S. SPEYER, leeraar aan het gymnasium te Amsterdam (later hoogleeraar te Leiden ²⁾), nam bij uitzondering op zich, de privaattlessen in latijn en grieksch te geven, mits twee jaren daarvoor werden beschikbaar gesteld. De herinnering aan deze voortreffelijke, interessante lessen is den leerling steeds bijgebleven. De wijze, waarop zij werden gedoceerd, verminderde den tegenzin, dien hij in deze gedwongen studie had.

De eentonigheid werd trouwens al spoedig verminderd, doordat hij in het eerste jaar reeds toestemming verkreeg, enkele colleges en practica aan de Universiteit van Amsterdam te volgen, terwijl hij het tweede jaar, door lid te worden van het Amsterdamsch Studentenkorps, meer in het studentenleven trad.

¹⁾ Chem. Weekbl. 5, 517—526 (1908).

²⁾ Thans overleden.

Ook in den groentijd bewees zijn handigheid in het fotografeeren hem goede diensten. Hoewel deze tijd bij hem geen onaangename herinneringen achterliet, heeft hij toch later — toen door „Het Vaderland” (in verband met een brochure van Prof. DE GROOT te Leiden) een enquête werd ingesteld over het groenloopen — over deze instelling o.a. verklaard: „Eenige opvoedende kracht mist zij ten eenenmale. Hoe spoediger men tot algeheele afschaffing van dit verouderd instituut komt, des te beter!”

In Juni 1888 slaagde COHEN voor het Staatsexamen. Hij kon zich nu naar hartelust aan de studie der exacte wetenschappen wijden. Vooral trokken hem de boeiende colleges van VAN 'T HOFF, VAN DER WAALS en KORTEWEG aan. In het laboratorium — dat slechts aan zeer eenvoudige eischen voldeed ¹⁾ — voerde hij al spoedig met den assistent DR. CH. M. VAN DEVENTER ²⁾ een onderzoek over oploswarmten uit.

Den 26^{sten} September 1890 legde COHEN het candidaatsexamen af. Op raad van VAN 'T HOFF ging hij nu eenigen tijd naar Parijs, om in het laboratorium van MOISSAN te werken, die kort te voren (1886) de aandacht op zich had gevestigd door de afscheiding van het fluoor: Hij trof daar CAMILLE POULENC en P. LEBEAU aan; de vriendschapsbanden, met hen aangeknoopt, bestaan thans nog.

De hulpmiddelen van MOISSAN's laboratorium bleken, tegen de verwachting, vrij primitief te zijn. De elektrische energie werd in vele gevallen met behulp van een batterij van Bunsen-elementen verkregen. Proeven met den elektrischen oven geschieden in de elektrische centrale van een der Parijsche wijken.

Met een introductie van VAN 'T HOFF bezocht COHEN ook BERTHELOT, die hem in zijn landbouw-chemisch laboratorium te Meudon tal van zijn calorimetrische toestellen demonstreerde. Op uitnoodiging van PASTEUR, bij wien hij eveneens door VAN 'T HOFF was geïntroduceerd, woonde hij een inenting tegen hondsdolheid bij. Bij GABRIEL LIPPMANN zag hij de jongste uitkomsten op het gebied der kleurenfotografie, bij den physioloog Prof. MAREY diens bekende foto's van personen in beweging.

Na twee maanden kwam COHEN te Amsterdam terug om zijn studiën voort te zetten. Al spoedig vertrok hij echter op raad van GUNNING, die o.a. de analytische chemie doceerde ³⁾, naar Breda; teneinde

¹⁾ Vergelijk: W. P. JORISSEN und L. TH. REICHER, J. H. van 't Hoff's Amsterdamer Periode 1877—1895; Helder, 1912, 37, 38.

²⁾ Chem. Weekbl. 6, 1005—1014 (1909).

³⁾ Over J. W. GUNNING zie W. P. JORISSEN en L. TH. REICHER, l.c., pp. 24—26, 55—62.

gedurende de laatste drie maanden van 1890 aan het Rijkslandbouwproefstation aldaar (directeur DR. A. J. SWAVING) tijdelijk assistent te zijn. COHEN leerde daar vlug en accuraat analyseeren, daarbij raad ondervindend van den assistent DR. A. VAN BIJLERT ¹⁾, die te Amsterdam had gestudeerd en daar kort te voren was gepromoveerd.

Het verblijf te Breda bezorgde hem ook een trouwen vriend, DR. L. ARONSTEIN, die toen leeraar, later hoogleeraar, aan de Koninklijke Militaire Akademie was ²⁾.

Te Amsterdam naderde intusschen de bouw van het nieuwe chemisch laboratorium, in 1889 begonnen, zijn einde ³⁾. VAN 'T HOFF besprak de plannen met verscheidene leerlingen, waaronder COHEN. Wat deze voor de uitwerking daarvan deed, kwam hem later goed te stade, toen hij te Utrecht het van 't Hoff-laboratorium moest projecteeren.

Inmiddels werden voor het doctoraalexamen de colleges van VAN 'T HOFF en VAN DER WAALS gevolgd, die zeer aantrekkelijk waren door het vele origineele, dat zij bevatten, maar ook veel studie eischten. Al spoedig — 5 November 1892 — werd het examen afgelegd.

De jonge doctorandus stond nu voor de keuze van het onderwerp zijner dissertatie. De lezing van VAN 'T HOFF's „Etudes de dynamique chimique” bracht hem er toe aan zijn aanstaanden promotor toestemming te vragen voor een onderzoek over de electromotorische kracht bij chemische omzettingen. Deze waarschuwde hem — uit eigen ervaring — voor de moeilijkheden, die zich konden voordoen. Deze bleven dan ook het eerste half jaar niet weg! Maar daarna ging alles naar wensch en den 8sten November 1893 werd COHEN cum laude bevorderd tot doctor in de scheikunde, op proefschrift „Het bepalen van overgangspunten langs electrischen weg van de electromotorische kracht bij scheikundige omzetting”. Dat ook VAN 'T HOFF met de daarin beschreven resultaten was ingenomen, bleek duidelijk uit de toespraak, die hij tot den jongen doctor hield.

Kort vóór zijn promotie was COHEN assistent geworden, ter vervanging van VAN DEVENTER. Hij had nu vier middagen per week het

¹⁾ Thans hoogleeraar te Wageningen.

²⁾ Daarna hoogleeraar aan de Polytechnische School, resp. Technische Hoogeschool te Delft; zie Chem. Weekbl. 8, 679, 688 (1911); 10, 135, 176 (1913).

³⁾ Het werd in September 1891 in gebruik genomen; zie verder: W. P. JORISSEN en L. TH. REICHER, l.c., pp. 40-44; ERNST COHEN, Jacobus Henricus van 't Hoff, sein Leben und Wirken; Leipzig, 1912, 303.

practicum voor kwalitatieve analyse te leiden, hoofdzakelijk bestemd voor medische studenten. In een afzonderlijk lokaal werkten de studenten in de wis- en natuurkunde, zoowel kwalitatief als quantitatief, ook 's morgens. Het was hard werken voor den nieuwen assistent, die als eenige hulp den gewilligen, maar ouden, amanuensis JANSSEN had.

Den 26^{sten} December 1893 brak een nieuwe periode voor COHEN aan, door zijn huwelijk met Mejuffrouw LOUISE GOMPERTZ, met wie hij zich in den loop van het voorafgaande jaar had verloofd. Ingewijden weten hoeveel zij heeft bijgedragen tot zijn geluk, hoeveel zij heeft gedaan om het hem mogelijk te maken zich geheel aan zijn wetenschappelijk werk te wijden.

De arbeid in het laboratorium werd -- behalve door eigen onderzoek -- ook aantrekkelijk gemaakt door de aanwezigheid en het werk van tal van buitenlanders. Waren in het oude laboratorium reeds ARRHENIUS en MEYERHOFFER werkzaam geweest, in het nieuwe kwam zich een grootere reeks aanmelden: W. D. BANCROFT, G. BREDIG, TH. EWAN, H. GOLDSCHMIDT, A. DE HEMPTINNE, H. C. JONES, R. LÖWENHERZ, V. ROTHMUND, J. VERSCHAFFELT.

Met BREDIG zette COHEN zijn onderzoekingen aangaande het overgangselement voort. Ook VAN 'T HOFF liet deze kwestie niet-los: hij publiceerde met hen een verhandeling over de theorie der overgangselementen zonder metastabiele fase.

Maar de oude liefde voor de fotografieerkunst was bij COHEN nog aanwezig. Zij uitte zich in eenige verhandelingen op haar gebied (over de inwerking van waterstof op broomzilvergelatineplaten, over de oplosbaarheid van zilverhalogeenzouten in verschillende oplosmiddelen, over den vermeenden invloed van gelatine op de dubbele omzetting van zouten, over een geval van fotochemisch gerechtelijk onderzoek).

Toen de laatstgenoemde van deze verhandelingen verscheen, was een groote verandering op het Amsterdamsche laboratorium ingetreden: VAN 'T HOFF had den 2^{den} Mei 1895 zijn ontslag aangevraagd met het begin van den nieuwen cursus en had in Juli van dat jaar het land verlaten. Zijn opvolger, H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM²⁾, aanvaardde 27 April 1896 zijn ambt.

1) Zie, behalve de twee boeken, genoemd in noot 3 op blz. 1407: H. A. LORENTZ, Chem. Weekbl. 12, 515 (1915).

2) W. P. JORISSEN en W. E. RINGER, H. W. Bakhuis Roozeboom, Mannen en vrouwen van beteekenis, 1 Mei 1907.

Inmiddels was COHEN assistent geworden in de afdeeling, waar de candidaten in de chemie werkten en bovendien toegelaten als privaat-docent. Daar BAKHUIS ROOZEBOOM, behalve het algemeene college over anorganische chemie, reeds een college over phasenleer gaf en hij ook zeer in beslag werd genomen door het schrijven van zijn werk over „Heterogene Gleichgewichte”, nam COHEN een college op zich over electrochemie, chemische dynamica en statica.

In het laboratorium liet BAKHUIS ROOZEBOOM hem steeds zijn eigen weg gaan; bovendien toonde hij steeds belangstelling in het werk van zijn assistent.

In 1896 verscheen diens bewerking van VAN 'T HOFF's „Etudes” (1884) onder den titel „Studien zur chemischen Dynamik”¹⁾. Het oorspronkelijke werk was daarin niet alleen herzien maar ook aangevuld met de onderzoekingen, waartoe het aanleiding had gegeven. VAN 'T HOFF noemde het „ein geeignetes Denkblatt aus unserer kleinen Laboratoriumsgeschichte”.

Behalve een onderzoek over de ontleding van arseenwaterstof, werd in dien tijd ter hand genomen de beantwoording van een prijsvraag over de ionisatie van stoffen opgelost in alcohol-water-mengels, uitgeschreven door het Bataafsch Genootschap der proefondervindelijke wijsbegeerte. Dat COHEN's proeven daarvoor bestemd waren, was in het Amsterdamsche laboratorium niet bekend. Teneinde bij het inzenden zijn anonymiteit volkomen te bewaren, zond hij het in het Duitsch geschreven antwoord (door Mevrouw COHEN gecopiëerd) aan BREDIG te Leipzig, die voor de verdere verzending zorgdroeg. De verhandeling behaalde in Sept. 1897 de gouden medaille.

In datzelfde jaar werd met Dr. H. W. C. E. BÜCKMANN (leeraar aan het gymnasium te Amsterdam) het plan beraamd, om VAN DER WAALS bij diens 25-jarige promotie te huldigen. Te zamen met Prof. W. H. JULIUS en Dr. N. VAN DER LEE werd het van der Waals-fonds opgericht, waarvan COHEN thans nog bestuurslid is. Het werd in 1898 aan VAN DER WAALS aangeboden.

Op aansporing van BAKHUIS ROOZEBOOM had C. VAN EYK een onderzoek aangevat over de allotropie van het tin. De overgang van wit tin in grauw tin bleef echter hardnekkig achterwege.

COHEN, die reeds op ander gebied met dilatometers had gewerkt, stelde nu voor, het onderzoek samen met VAN EYK voort te zetten. De samenwerking had succes. Het overgangspunt tusschen wit tin en grauw

¹⁾ Amsterdam—Leipzig, 282 blz. In hetzelfde jaar verscheen een Engelsche vertaling door TH. EWAN.

tin kon worden bepaald en het evenwicht tusschen de twee allotrope toestanden werd verder bestudeerd. Aan deze samenwerking kwam eerst een einde door het vertrek van VAN EYK naar Breda 1).

Intusschen waren ook andere onderzoekingen onder handen genomen, waarover de Bibliografie nadere aanwijzing geeft. In Februari 1898 werd het werk echter op pijnlijke wijze onderbroken door een ongeluk met een flesch, gevuld met zwaveltrioxyde, waarbij COHEN een deel van den inhoud over hoofd, armen en handen kreeg. Het duurde meer dan twee maanden eer de ernstige brandwonden genezen waren.

Kort na dezen onaangename tijd kwam een aangename tijding. Een vermogend koopman te Montreal MAC-DONALD had aan de Mac-Gill University een flink bedrag geschonken, om een leerstoel in de physische chemie te vestigen; ook voor een daarbij behoorend laboratorium werden gelden beschikbaar gesteld.

Dit professoraat nu kwam Prof. PETERSON COHEN aanbieden. Ware diens werkkring te Amsterdam niet zoo aangenaam geweest en zijn verhouding tot BAKHUIS ROOZEBOOM niet zoo vriendschappelijk, dan zou COHEN het aanbod stellig hebben aangenomen. Nu sloeg hij het, na eenig beraad, af.

Het volgend jaar was niet minder druk. Op initiatief van Dr. J. CAMPERT, toenmaals directeur der H. B. S. met 5-jarigen cursus te Amsterdam, waren in 1897 en 1898, resp. te Leiden en Groningen, vacatiecursussen tot stand gekomen voor leeraren in de natuurwetenschappen. In 1899 werd van 5 tot 7 April te Amsterdam een cursus gehouden onder leiding van ERNST COHEN. Het gold ditmaal de bepaling van oplosbaarheid, viscositeit, moleculairgewicht en reactiesnelheid en toepassingen daarvan 2). BAKHUIS ROOZEBOOM hield op den derden dag een voordracht, waarin hij een overzicht gaf van de onderwerpen, die zich goed leenen voor een onderzoek in een klein laboratorium 3). Een vervolgcursus over electrochemische methoden vond in Augustus van hetzelfde jaar plaats 4).

In de maand Juli daaraan voorafgaande werkte COHEN bij ARRHENIUS te Stockholm; een publicatie over „inversie” 5) was er het gevolg van.

In dat jaar schreef hij ook zijn eerste biografie van VAN 'T HOFF 6), met het oog op de herdenking van diens 25-jarig doctoraat. Een

1) waar deze leeraar werd aan de Kon. Militaire Akademie.

2) Zie J. E. ENKLAAR, Album der Natuur 1899, 193, 230.

3) l. c.

4) Zie G. DOYER VAN CLEEFF, Ibid. 1899, 353.

5) Bibliografie No. 43.

6) Mannen van beteekenis, Haarlem, 1900, 48 blz.; ook in het Duitsch verschenen. (Leipzig, 1899).

„Jubelband” van de Zeitschrift für physikalische Chemie werd uitgegeven, gevuld met bijdragen van leerlingen, daartoe uitgenoodigd door een commissie, bestaande uit ERNST COHEN, CH. M. VAN DEVENTER, W. MEYERHOFFER en L. TH. REICHER. De viering van het jubileum vond te Rotterdam plaats op 22 December in een der zalen van het Bataafsch Genootschap¹⁾. Bij het diner genoot men o. a. van een kostelijke promotieplaat, door COHEN samengesteld²⁾.

Terwijl hij zijn experimenteel werk ongestoord en met toenemend succes voortzette, vond COHEN in het volgende jaar nog den tijd om — op verzoek — een reeks voordrachten, toegelicht door proeven, te houden voor een 20-tal medici, waaronder de hoogleeraren SALTET, STOKVIS en STRAUB. Deze voordrachten, die op 19 Zaterdagavonden plaats vonden, werden, blijkens de trouwe opkomst van de toehoorders, zeer gewaardeerd. Zij verschenen eerst in het Nederlandsch Tijdschrift voor Geneeskunde (1901), kort daarop in boekvorm. Ook werd in 1901 in het licht gegeven een Duitse vertaling, waarvan een tweede druk in 1907 uitkwam. M. H. FISCHER gaf in 1903 een Engelsche vertaling onder den titel „Physical Chemistry for Physicians and Biologists”.

Het jaar 1901 bracht COHEN ook de toga. Den 15^{den} October, 1901 vond zijn benoeming plaats tot buitengewoon hoogleeraar in de chemie (om onderwijs te geven in de physische chemie) aan de Universiteit van Amsterdam. Op 9 December aanvaardde hij zijn ambt met een rede over „uitersten op het gebied der algemeene of physische chemie”. BAKHUIS ROOZEBOOM, die toen niet meer experimenteel werkte, stond hem zijn privaat-laboratorium af.

Het werk van COHEN als hoogleeraar te Amsterdam is slechts van korten duur geweest, want 23 Juni 1902 reeds werd hij, voor het onderwijs in de anorganische en algemeene scheikunde, aan de Universiteit te Utrecht benoemd tot gewoon hoogleeraar, als opvolger van H. C. DIBBITS³⁾, die eervol ontslag had aangevraagd. De onderhandelingen hadden eenigen tijd geduurd, want COHEN had er eerst in toegestemd zijn benoeming te zullen aannemen, nadat hem een nieuw laboratorium was toegezegd. Van het oude laboratorium („Leeuwenberch”), dat nog uit den tijd van GERRIT JAN MULDER dateerde⁴⁾, was, ook door ver-

1) W. P. JORISSEN, Revue gén. de chim. pure et appl. 2, 335 (1900); R. ABEGG, Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 381. (1899-1900).

2) Zie ERNST COHEN, Jacobus Henricus van 't Hoff, Sein Leben und Wirken; Leipzig, 1912, 380.

3) POGGENDORFF's Biogr.-litarar. Handwörterbuch III, 359 (1898).

4) ERNST COHEN, Rumor in casa; 1902, 35.

bouwing, niets behoorlijks te maken. De aanvaarding van het nieuwe ambt vond plaats op 1 October met een rede, getiteld „rumor in casa”.

De nieuwe hoogleeraar werd tijdelijk gehuisvest in het vroegere laboratorium voor anorganische chemie, door DIBBITS negen jaren te voren ingericht¹⁾ en thans voor P. VAN ROMBURGH bestemd, die, tegelijkertijd met COHEN, tot hoogleeraar in de organische en propaedeutische scheikunde was benoemd²⁾.

COHEN had de plannen voor zijn laboratorium spoedig gereed; in April 1903 reeds begon men met het bouwen en 16 Mei 1904 kon het uitnemend ingerichte van 't Hoff-laboratorium, in tegenwoordigheid van hem, wiens naam het draagt, geopend worden³⁾. Mag dit korte tijdsverloop niet als een voorbeeld worden aangehaald van de voortvarendheid van den aanstaanden directeur?

De rede bij de inwijding uitgesproken, getiteld „allotropieën”, gaf reeds een aanwijzing in welke richting o. a. zou gewerkt worden. Fraaie onderzoekingen op het gebied der allotropie zijn dan ook uitgevoerd, maar ook niet minder fraaie op het gebied der electrochemie en der piëzochemie. Dat het laboratorium volkomen aan zijn doel beantwoord heeft, is daarbij gebleken. Alleen was het ten slotte te klein. Maar daar was bij het maken van het plan op gerekend. Een tweede verdieping kon zonder bezwaar er op worden gebouwd. Deze uitbreiding is den 24^{sten} Maart 1916 officieel geopend, na afloop van de rede⁴⁾, door COHEN als rector magnificus gehouden ter gelegenheid van den 280^{sten} verjaardag van de stichting der Utrechtsche Hoogeschool.

Nog niet vijf jaren was COHEN te Utrecht, of reeds deed zich de mogelijkheid voor, dat hij zou vertrekken. BAKHUIS ROOZEBOOM was den 8^{sten} Februari 1907 overleden. SCHREINEMAKERS, aangezocht om hem op te volgen, had bedankt. Nu werd COHEN voor de vervulling der vacature gepolst. Maar de omgeying, waarin hij werkt, was hem zoo aangenaam geworden, dat het hem niet aantrok deze te verlaten. Zoo bleef hij dan behouden voor de Utrechtsche Universiteit en voor het van 't Hoff-laboratorium in het bijzonder. De elf jaren, die op

1) Zie diens rede „De steen der wijzen”, 3 November 1893.

2) als opvolger van Ed. MULDER, die was afgetreden wegens het bereiken van den 70-jarigen leeftijd [zie over hem POGGENDORFF's Biogr.-litarar. Handwörterbuch III, 949 (1898), IV, 1047 (1904)]. VAN ROMBURGH, op het tijdstip zijner benoeming waarnemend directeur van den Plantentuin te Buitenzorg, keerde eerst in 1903 in Nederland terug.

3) Chem. Weekbl. 1, 481, 516 (1903-'04).

4) „Pia Yota?”, Utrecht, 1916.

dit besluit zijn gevolgd, waren ongemeen vruchtbaar. Een veertiental doctorandi zijn in dien tijd bij hem gepromoveerd (vóór dien reeds drie); ook verscheidene buitenlanders hebben in deze periode in zijn laboratorium gewerkt. Prof. SALASKIN (medicus, hoogleeraar aan de Hoogeschool voor vrouwen te Petrograd) en Dr. ALADAR ELFER (arts te Klausenburg, Hongarije) was het alleen te doen om fysisch-chemische methoden te leeren kennen, niet om een bepaald onderzoek uit te voeren. Dr. E. GOLDSCHMIDT (Berlijn), Prof. CHATTAWAY (Oxford), Dr. G. TIMOFEJEV (Charkow) en Prof. KATSUJI-INOUE (fysiologisch-chemicus te Tokyo, thans te Sendai) voerden onderzoekingen uit, die in de bibliografie zijn vermeld. Ook een Belg, J. CASTEELS, in den oorlog te Utrecht gekomen, werkte er met het oog op een latere promotie in Zwitserland.

De in het van 't Hoff-laboratorium verrichte onderzoekingen liggen — zooals reeds gezegd — in hoofdzaak op drieërlei gebied: dat van de allotropie, electrochemie en piezochemie. De voornaamste uitkomsten zijn door drie van COHEN's leerlingen, STRENGERS, HELDERMAN en MOESVELD, in hierachter volgende verhandelingen beschreven.

Maar daarnaast eischt nog een ander gebied onze aandacht, n.l. dat der historie. Hetgeen COHEN daar heeft onderzocht en bijeengebracht is niet alleen in boekvorm of als korte verhandelingen gepubliceerd maar vindt men ook verspreid in door hem gehouden redevoeringen. In de eerste plaats is COHEN *de* levensbeschrijver van VAN 'T HOFF. Anderen mogen menige bijdrage geleverd hebben over VAN 'T HOFF en zijn werk ¹⁾, maar de uitvoerige biografie, door COHEN aan zijn leermeester gewijd ²⁾, is een standaardwerk. Ook zijn „chemisch-kulturhistorische Studie” over het lachgas ³⁾ doet zien, dat geen moeite den schrijver te veel is, om zijn onderwerp zoo volledig mogelijk te behandelen en zoo goed mogelijk te documenteeren, ook wat biografische bijzonderheden aangaat.

Het meerendeel zijner beknopte historisch-chemische studiën is verschenen in het Chemisch Weekblad; ook eenige van zijn redevoeringen op dit gebied zijn daar afgedrukt. Hier mogen in herinnering worden gebracht: „Feminisme en exacte wetenschap” ⁴⁾, „Chemie en physica ten tijde van Rembrandt” ⁵⁾, „Een kwarteeuw moderne chemie

1) Zie de lijst opgenomen in W. P. JORISSEN en L. TH. REICHER'S „van 't Hoff's Amsterdamer Periode”, blz. 101—103.

2) Jacobus Henricus van 't Hoff, sein Leben und Wirken”; Leipzig, 1912, 638 blz.

3) „Das Lachgas”; Leipzig, 1907, 99 blz.

4) Chem. Weekbl. 2, 348 (1905).

5) Ibid. 4, 91 (1907).

(14 Okt. 1885—14 Okt. 1910) 1) en „Honderd jaren in de molekulare wereld” 2).

COHEN'S neiging tot historische studie komt ook tot uiting in de publicaties zijner experimenteële onderzoekingen, door de nauwkeurige en volledige vermelding van hetgeen vroegere waarnemers hebben gevonden. Zij blijkt eveneens, wanneer men het van 't Hoff-laboratorium bezoekt. Want daar treft men in gangen en lokalen een zeer uitgebreide verzameling aan van portretten van chemici en andere afbeeldingen, van belang voor de geschiedenis der chemie.

Het was ook deze neiging, die COHEN den stoot deed geven tot de instelling van de Historische Commissie 3) der Nederlandsche Chemische Vereeniging. De Historische Bibliotheek, door haar bijeengebracht, heeft reeds een belangrijken omvang gekregen 4).

Begrijpelijkzwijs behoort COHEN ook tot hen, die in den zomer van 1913 de Vereeniging voor Geschiedenis der Genees-, Natuur- en Wiskunde 5) hebben opgericht; 19 Febr. 1916 is hij haar voorzitter geworden.

Of COHEN bibliophiel is, weet ik niet. Wel, dat hij het nut en gemak inziet van het bezit eener uitgebreide bibliotheek. Een bibliotaf is hij echter niet, want met groote welwillendheid leent hij zijn boeken uit. Het is zeker wel in verband met deze opvatting van het eigendomsrecht, dat hij in de eerste algemeene vergadering der Nederlandsche Chemische Vereeniging (4 Juli 1903) 6) de vraag stelde, „of het niet mogelijk zou zijn eenen katalogus aan te leggen van de particuliere boekenverzamelingen van alle beoefenaren der chemie in ons land.” Men zou daardoor toch in de gelegenheid kunnen komen, boeken te raadplegen, die niet in een onzer openbare bibliotheken aanwezig zijn. Dat men een bevestigende beantwoording dezer vraag mogelijk achtte, bleek den 10den October d. a. v. door de benoeming van de Bibliotheekcommissie 7).

1) Chem. Weekbl. 7, 893 (1910).

2) Ibid. 8, 421 (1911).

3) Oorspronkelijk bestaande uit Prof. Dr. ERNST COHEN, Dr. C. HÖITSEMA en Dr. H. P. M. VAN DER HÖRN van DEN BOS. Laatstgenoemde, overleden in 1913 (zie over hem: W. P. JORISSEN, Chem. Weekbl. 10, 1042), is opgevolgd door Dr. CH. M. VAN DEVENTER, deze weder door Dr. G. DOYER VAN CLEEFF.

4) Zie voor den Catalogus: Chem. Weekbl. 12, 1012 (1915).

5) Goedgekeurd bij Kon. besl. van 20 Dec. 1913.

6) Chem. Weekbl. 1, 4 (1903—04).

7) Ibid. 1, 38. In haar samenstelling kwam al spoedig verandering (zie Chem. Jaarb. 1904—05, 207 en volgende Jaarboekjes). Haar Boekenlijst (betreffende de openbare en eenige particuliere bibliotheken), die bij eerste uitgaaf slechts 27 blz. telde (Chem. Jaarb. 1903—04), besloeg in 1912 reeds 143 blz. (Chem. Jaarb. 1913—14). De nieuwe bewerking (voor Chem. Jaarb. 1920) belooft nog veel omvangrijker te zijn.

Reeds eenige malen kwam in het bovenstaande de Nederlandsche Chemische Vereeniging ter sprake. Deze vereeniging, gesticht op 15 April 1903¹⁾, verkoos ERNST COHEN ter oprichtingsvergadering tot bestuurslid, terwijl het toen geconstitueerde Bestuur hem kort daarop als voorzitter aanwees²⁾. Tien jaren later werd hij voor de tweede maal tot voorzitter gekozen.

Op zijn belangstelling voor de Vereeniging behoeft hier niet nader de aandacht te worden gevestigd. De talrijke voordrachten, door hem in haar vergaderingen gehouden, zijn deelneming aan de discussies, ook over huishoudelijke zaken, zijn daarvoor een voldoende bewijs.

Komen COHEN's voordrachten voor de Nederlandsche Chemische Vereeniging ter sprake, dan denkt men tevens aan de vele, die zoowel hier te lande als in het buitenland door hem zijn uitgeproken. Een volledige lijst van deze zou hier één te groote ruimte innemen.

Hier moge dus worden volstaan met te wijzen op zijn mededeelingen of voordrachten in vergaderingen van de Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam, het Genootschap ter bevordering van natuur-, genees- en heekunde aldaar, het Provinciaal Utrechtsch Genootschap, het Koninklijk Instituut van Ingenieurs, het Nederlandsch en het Vlaamsch Natuur- en Geneeskundig Congres, de Naturforscherversammlung, de Bunsen-Gesellschaft. Dan de voordrachten, op uitnodiging, in verschillende natuurkundige genootschappen hier te lande gehouden (o. a. te Alkmaar, Arnhem, Breda, Deventer, Groningen, Leeuwarden, Middelburg, Nijmegen, Rotterdam, Vlissingen, Winterswijk, Zutphen), waaraan nog die in „Ons Huis” te Amsterdam, in „Diligentia” (den Haag) en „Teyler” (Haarlem) kunnen worden toegevoegd.

Voorts de voordrachten in studentenvereeningen (Amsterdam, Delft, Leiden, Utrecht). Aan die te Amsterdam is de in druk gegeven rede „Quo vadimus” te danken.

Ook uit het buitenland kwamen verschillende uitnodigingen tot het houden van een lezing: Zoo sprak COHEN in Maart 1902 te Londen op verzoek van de Institution of Naval Architects over zijn onderzoekingen betreffende de aantasting van condensorpijpjes. In 1909 (16 Oct.) gaf hij te Oxford in Queen's College een der Special Lectures

¹⁾ Zie voor nadere bijzonderheden over de oprichting H. BAUCKE, Chem. Weekbl. 5, 295 (1908).

²⁾ Tijdschr. v. toegep. scheik. en hyg. 6, 287 (1902-03).

in Chemistry, als onderwerp „Tinpest and Other Diseases of Metals” kiezend. Den 22^{sten} December van hetzelfde jaar hield hij te Parijs in de Sorbonne, op uitnodiging van de Société de chimie physique, een voordracht over zijn „recherches physico-chimiques sur les maladies contagieuses des métaux”¹⁾; in Mei 1910 te Giessen in de Bunsen-Gesellschaft, op verzoek van het Bestuur, over den stand van het vraagstuk der normaalelementen; in Juni 1911 te Londen in de Faraday Society over „Allotropic Forms of Metals” (met proeven, o.a. over het explosieve antimoon) en te Oxford over „van 't Hoff and His Work”.

Bij deze buitenlandsche voordrachten komt COHEN zeer te stade zijn gemakkelijheid in het spreken van Duitsch, Engelsch en Fransch. Eerstgenoemde taal gaf hem nooit moeite, daar hij thuis met zijn vader en moeder gewoonlijk Duitsch sprak. Dat hij steeds voor de vuist spreekt en niet te lang, draagt bij tot zijn succes. „The Ironmonger” van 24 Juni 1911 schreef in verband hiermede, naar aanleiding van zijn voordracht in de Faraday Society, „Professor ERNST COHEN, of Utrecht, had apparently in mind the dictum of the scientist who gave his name to the Society that a discourse, to interest an audience, should not take more than an hour or thereabouts in its delivery, and should be presented extempore. Professor COHEN achieved a praiseworthy feat in giving so lucid an exposition of his subject, in a language foreign to him, without the aid of notes.”

Het zijn niet alleen uitnodigingen tot het houden van een voordracht, die hem buitenslands lokken. Ook enkele plechtigheden gaven hem aanleiding tot reizen. Zoo ging hij bijv. in 1903 naar Leipzig om OSTWALD's jubileum mede te vieren; in 1906 naar Liverpool om de opening van het Muspratt Laboratory (het nieuwe laboratorium voor physische chemie van DONNAN) bij te wonen; in Juli 1909 naar Stockholm in verband met ARRHENIUS' jubileum, de inwijding van het chemisch laboratorium van het Nobel-Instituut aldaar en de overhandiging aan ARRHENIUS van het eereid-diploma der Nederlandsche Chemische Vereeniging.²⁾

Namens deze Vereeniging woonde hij ook een tweetal vergaderingen bij van de „Association internationale des sociétés chimiques”, n.l. in April 1912 te Berlijn en in Sept. 1913 te Brussel.

Bovendien deed zijn lidmaatschap van het permanente comité voor de „Tables annuelles de constantes et données numériques de chimie,

1) Zie bibliografie No. 135.

2) Deze overhandiging geschiedde mede door Prof. VAN ROMBURGH.

de physique et de technologie" ¹⁾ hem eenige vergaderingen buiten de grenzen van ons land bijwonen (Parijs, Londen, Lausanne).

Te verwonderen is het dan ook niet, dat COHEN tal van buitenlandsche vakgenoten tot zijn vrienden en bekenden mag rekenen, te verwonderen is het wel, dat hij voor al die vergaderingen en voordrachten tijd heeft kunnen vinden. Te meer, daar ook andere bezigheden buiten de Universitaire een deel van zijn tijd in beslag namen.

Zoo was hij te Amsterdam lid van de commissie van toezicht op het lager onderwijs en van de commissie van de voordrachten van „Ons Huis”; daar was hij een paar jaren, tot de opheffing van dat tijdschrift in 1897, redacteur van het „Maandblad voor Natuurwetenschappen”, daar is hij ook secretaris van de eerste sectie van het Genootschap ter Bevordering van Natuur-, Genees- en Heelkunde geweest; te Utrecht was hij secretaris en is hij thans voorzitter van de Commissie voor het Muntwezen; en wie weet, hoeveel functies hier nog vergeten zijn. Te vermelden blijven daarbij nog de talrijke gerechtelijke onderzoekingen, die hij in den loop der jaren heeft uitgevoerd, terwijl adviezen voor de industrie ook wel niet achterwege zullen zijn gebleven.

Alhoewel de praktijk zekere bekoring voor hem heeft, o.a. in verband met zijn onderzoekingen over allotropie bij metalen, voor haar aanbiedingen heeft hij echter zijn universitaire loopbaan nooit willen verlaten.

In het bovenstaande zijn reeds verschillende onderscheidingen genoemd, die onzen jubilaris zijn ten deel gevallen. Op sommige, zooals zijn benoeming tot lid der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam (22 Mei 1913), is alleen indirect (bij de vermelding der voordrachten) de aandacht gevestigd. Zijn lidmaatschap van de redactie van eenige tijdschriften vindt men in de bibliografie.

Een nieuwe reeks begint den 8^{sten} November 1918 met het eere-lidmaatschap der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Leiden, October 1918.

¹⁾ Zie H. R. KRUYT, Chem. Weekbl. 9, 570 (1912).

ONDERZOEKINGEN OMTRENT ALLOTROPIE VAN

Prof. Dr. E. COHEN

DOOR

TH. STRENGERS.

Zonder het feit met zekerheid te willen vaststellen, schijnen de onderzoekingen van Prof. COHEN over allotropie hun uitgangspunt te vinden in zijn dissertatie. De elektrische meetmethode toch bleek van een haast overgrote gevoeligheid en bij de verschillende pogingen om uit deze methode te halen, wat er uit te halen was, bleek zij bij het eerste voorbeeld het beste, waarbij zij op een metaal werd toegepast, een onverwacht sukses te behalen. Dit eerste voorbeeld was het tin. In vakkringen was reeds lang bekend, dat tin een eigenaardige verandering kon vertonen, daarin bestaande, dat het geheel in een fijn poeder uiteenvalt. Vroegere onderzoekingen hadden het verschijnsel vastgesteld, hadden ook uitgemaakt, dat men hier met grotendeels zuiver metaal te doen had en dus een verklaring door chemiese omzetting niet kon worden gegeven. Tot een oplossing was men echter niet kunnen komen. COHEN vatte nu met verschillende medewerkers dit onderzoek op en in een reeks publicaties werd het gehele gedrag van dit grauwe tin en zijn verband met het gewone, z.g. witte blootgelegd.

Bij het eerste onderzoek (B 28)¹⁾ werd een element gebouwd, waarvan de eene elektrode uit grauw, de andere uit het gewone witte tin bestond, terwijl een pinkzoutoplossing als elektrolyet diende. Daarnaast was door een dilatometerproef, met petroleum als vloeistof, vastgesteld, dat bij een temperatuur van 30° een omzetting plaats had. De gemakkelikhed, waarmede bij de elektrische meting werd vastgesteld, dat bij 20° een evenwicht was ingetreden, bracht de onderstelling, dat het pinkzout de omzetting sterk bevorderde en zodoende werd bij volgende dilatometerproeven een oplossing van pinkzout toegevoegd. Deze schijnbaar kleine vondst bleek van het allergrootste gewicht. Inderdaad mag men zeggen, dat de methodiek van het gehele allotropie-onderzoek in deze paar proeven is gegeven, n.l. het vaststellen van de al of niet identiteit door meting van de elektromotorische kracht; door variatie van temperatuur van een passend samengesteld element, eventueel het vinden van het overgangspunt, geholpen door dilatometrische waarnemingen. Daarnaast wordt door nauwkeurige s.g. bepalingen een steun voor de verschillende experimenten gezocht. Voegt men

¹⁾ Deze nummers verwijzen naar de bibliografie.

hieraan toe, dat steeds in een uitvoerige anamnese al wat op het gebied van het onderwerp, dat in behandeling is, wordt verzameld, dan heeft men hierin een schema, waarin een groot gedeelte der onderzoekingen over allotropie past.

In nauwe aansluiting met deze onderzoekingen over de eigenlijke allotropie der elementen, staat het onderzoek over wat genoemd is de forceerziekte. En ten slotte volgt weer een reeks onderzoekingen over echte allotropieën in zoverre geheel verschillende van de vorige, dat het hier gaat om allotrope vormen, die zo weinig van elkander verschillen, dat men ze eigenlijk nooit heeft onderscheiden, zodat de enkelvoudige metalen, die wij in het dagelijks leven kennen, meestal uit een mengsel van verschillende van die vormen blijken te bestaan.

Nadat het eerste onderzoek over het grauwe tin had duidelijk gemaakt, dat men te doen heeft met een allotrope modifikatie, waarvan men de vormen willekeurig in de hand heeft, werden de verschillende grootheden, die hier van belang zijn, nauwkeurig vastgelegd, (B 2, 3) zowel met de dilatometer als electries werd het overgangspunt nauwkeurig bepaald en vastgelegd op 20° . De omzettingssnelheid, welke met de temperatuur varieerde, bleek niet regelmatig toe te nemen met de afstand van het overgangspunt, doch voor de omzetting in grauwe tin een maximum te vertoonen. Dit snelheidsmaximum bleek te liggen bij $\pm - 48^{\circ}$. Aan de andere kant nam bij toenemende temperatuur, de omzettingssnelheid in wit tin steeds en in steeds toenemende mate toe. Later (B 45) bleek de voorgeschiedenis een grote invloed te hebben, zodat tin dat reeds eenige malen de omzetting had ondergaan gemakkelijker en sneller zich liet transformeren. Eindelijk werden ook de verschijnselen van het uiteenvallen, welke evenals de dilatometerproeven wezen op een sterke uitzetting van het materiaal, door s.g.-bepalingen vastgelegd en vonden hun verklaring in het feit, dat het s.g. van het witte tin 7.3, dat van het grauwe 5.8 was. De invloed van de langdurige koude was nu volkomen duidelijk. Proeven omtrent de mogelijke gevolgen van voortdurende trilling op de omzetting (B 41) bleven zonder resultaat, hoewel het feit, dat het grauwe tin herhaaldelijk bij orgelpijpen was gevonden, een aanwijzing in deze richting scheen te geven. De opmerking, die van verschillende zijden werd gewaagd, dat het wel zeer wonderlijk was, dat onze gehele tinwereld metastabiel is, terwijl toch het verschijnsel zoo zelden was vastgesteld, kon worden weerlegd door te wijzen op de vertraging, die bij deze omzetting een zo grote rol speelt. Inderdaad bleek bij voldoende lange duur, bijv. bij tinnen voorwerpen, welke

lange tijd in de grond hadden gelegen, steeds min of meer omzetting te zijn opgetreden, (B 33) terwijl tinnen voorwerpen uit de voor-Romeinse tijd zoo goed als niet bekend zijn. Is eenmaal op een bepaalde plaats de omzetting begonnen, spontaan of door aanraking met omgezet tin (B 41), dan gaat ze zonder ophouden verder. Het verschijnsel maakt dus de indruk alsof er een infectie plaats had, terwijl, wanneer deze heeft plaats gehad, een algeheele omzetting door vorming van wratten en puisten op het metaal geschiedt; vandaar de naam „tinpest”.

Bij dit onderzoek, -zoals bij verschillende volgende, bleek het nut van popularisering daaruit, dat nadat eenmaal een verklaring was gevonden, van verschillende zijden uit de techniek (B 76, 104, 106, 110) berichten kwamen, waaruit bleek, dat het verschijnsel veel vaker voorkwam, dan men vermoed had, doch dat de technici de voor hen onaangename eigenschap van het metaal, welke zij toeschreven aan mindere zuiverheid, slechts zelden wereldkundig deden worden. De latere publikaties, waaruit blijkt, dat het verschijnsel ook in museums voorkomt (museumziekte) geven hiervan doorslaande bewijzen.

Tevens wezen verschillende vragen op allerlei andere omzettingsverschijnselen bij de metalen, die de algemeenheid der metastabiliteit duidelijk aantoonde.

De studie der litteratuur over de tinmodifikaties leidde tevens tot onderzoek over het z.g. rhombiese tin (B 68). Deze tinvorm, die bij temperaturen vlak onder het smeltpunt ontstaat en o. a. gekenmerkt is door zijn brosheid, kon echter niet door dilatometerproeven worden vastgelegd.

De opheldering, die bij het tin was verkregen, leidde tot een systematische studie der zeer verwarde litteratuur over allotropieën. Het aantal daarvan bleek buitengewoon groot te zijn, doch de zekerheid van hun bestaan stond in omgekeerde verhouding tot de uitgebreidheid van de litteratuur. Een deel bleek toe te schrijven te zijn aan het gebruik van onzuivere chemicaliën, reden waarom hiertegen voortdurend met grote zorg werd gewaakt.

Het eerstvolgend onderzoek betrof een allotropie van het antimoon (B 66, 67, 82, 83), die ook door een groot energieverschil was gekenmerkt, het z.g. explosieve antimoon. Deze stof, die ontstaat door electrolyse van zuur antimoonchloride (bromide- en jodide-) oplossingen heeft de eigenschap bij krassen der verkregen metaalstaven, een ontploffingsverschijnsel te vertonen. Een eigenaardigheid, welke hierbij optreedt is, dat steeds een gedeelte van de vloeistof, overeenkomende met ± 4 tot 40% antimoonhalogeen in de staven wordt ingesloten op een wijze, waarbij het niet mogelijk is met de gebrui-

kelijke oplosmiddelen antimoonhalogeen eraan te onttrekken. Slechts oplossingen boven een bepaalde concentratie, welke bij toenemende temperatuur toeneemt en afhangt van de aard van het halogeen, geven explosief antimonium. Bij het fluoride ontstaat deze stof in het geheel niet. De geëxplodeerde modificatie blijkt een entwerking uit te oefenen, zoodat het mogelijk is ook uit die oplossingen, die eigenlijk explosief materiaal moeten leveren, niet-explosief te bereiden. Dit niet-explosieve bevat echter een veel kleinere hoeveelheid antimoontrichloride (en zoutzuur) dan het explosieve. De oorzaak der explosie bleek te moeten worden gezocht in een eigenaardige metastabiele modificatie van het antimoon, die, zoals door calorimeterproeven werd aangetoond, bij de verschillende halogeniden hetzelfde was. Het in vaste oplossing aanwezige antimoonzout, wordt door de hoge temperatuur, welke de omzettingwarmte teweeg brengt, plotseling gasvormig en veroorzaakt een explosieverschijnsel.

Een deel van dit onderzoek werd reeds gedaan in het op 16 Mei 1904 geopend van 't Hoff-laboratorium, dat door de openingsrede „Allotropieën” als 't ware aan dergelijk onderzoek werd gewijd.

Het behoeft niet te verwonderen, dat een aantal in de litteratuur vermelde allotropieën aan zulk een onderzoek ten offer zouden vallen. Die van het goud, welke JUL. THOMSON en van het zilver (niet minder dan 5) welke BERTHELOT gevonden wilde hebben, werden de eerste slachtoffers (B 88), terwijl de explosieve platinametalen van BUNSEN (B 93, 99) spoedig hun lot deelden, evenals later de door HÉRARD gevonden z.g. amorfe modifikaties van antimoon en bismuth, welke bij overleiden van stikstof zouden ontstaan (B 97, 98) en een door LEHMANN gevonden vorm van het lood (B 133).

Met het onderzoek van de fosfor (B 100, 121), wordt een ogenblik het gebied der metalen verlaten en daarmede wordt een van de gevoeligste middelen tot het vaststellen der al- of niet-identiteit der producten, de elektrische methode, onbruikbaar.

De ervaring nodig voor het maken van nauwkeurige bepalingen van het specifiek gewicht, welke bij de vroegere proeven was opgedaan, maakt dat op de waarden, die voor deze grootheid werden gevonden de conclusie mocht worden gebouwd, dat er van de fosfor twee modificaties bestaan, welke witte en metalliese genoemd mogen worden. In de z.g. rode fosfor bezitten wij een vaste oplossing dezer vormen in elkaar, een dynamiese allotropie, waarvan de samenstelling door de voorgeschiedenis is bepaald.

Een dergelijk onderzoek bij het telluur (B 127, 163), waarbij ook dit element aan verschillende thermiese behandelingen werd onderworpen,

leverde op analoge wijze het resultaat dat in plaats van een groot aantal allotrope vormen één enkele dynamiese allotropie de verklaring kon geven van alle gevonden verschijnsels. Het evenwicht verschuift zich bij lagere temperatuur ten gunste van een specifiek lichtere modificatie.

In zekere tegenstelling met deze reeks onderzoeken, die er op gericht waren voor bepaalde elementen het al of niet bestaan van een allotropie resp. de aard daarvan vast te stellen, staat een onderzoek (B 124) naar het atoomvolume van allotrope modificaties in 't algemeen bij lage temperatuur.

Met de hulpmiddelen van het cryogeen laboratorium te Leiden en een speciaal voor het doel geschikt gemaakte methode van soortelijk gewichtbepaling konden van de goed bekende modificaties van kool (diamant en grafiet) en van tin (grauw en wit) soortelijke gewichten worden bepaald tot -164° toe. Vergeleken met die bij gewone temperatuur bleek de verhouding voor elke stof nagenoeg konstant (bij koolstof bij 18° : 1.585, bij -164° : 1.582), zodat zeker de soms veronderstelde convergentie der soortelijke gewichten in de richting van het absolute nulpunt op experimentele grond moet worden ontkend.

Intussen was een mededeling van GOLDSCHMIDT aanleiding geworden tot een onderzoek (B 119, 125) over een ander soort omzetting. Zijn leerling, von HASSLINGER, had n.l. gevonden, dat een blikken bus in het laboratorium een „soort tinpest” vertoonde, die bij alle temperatuur ook bij hogere temperatuur dan het bekende overgangspunt infekterend werkte, b.v. op tinfolie dat ermee in aanraking kwam.

COHEN's oorspronkelijke mening dat men hier met een omzetting in het rhombiese tin zou te doen hebben, bleek onhoudbaar, daar de omzetting ook boven het overgangspunt daarvan, ja tot vlak onder (230°) het smeltpunt van het tin onverminderd bleef voortduren.

De vroeger bij elektrische metingen zo vaak opgedane ervaring dat bewerkte metalen een ander elektromotories gedrag hebben dan onbewerkte en ten opzichte hiervan metastabiel zijn, leidde tot de verklaring, dat door „enten” de omzetting in de stabiele vorm steeds moet mogelijk zijn. Het verschijnsel dekt ten dele dat wat men vroeger en ook nu nog wel met het woord rekristallisatie heeft aangeduid.

Alle bewerkte (geforceerde metalen, speciaal de gladgepolijste, moeten volgens deze opvatting het omzettingsverschijnsel, dat van nu af „forceerziekte” heet, vertonen. Als entmateriaal dient de stabiele vorm, die zowel uit vroeger spontaan of door infectie ontstaan metaal kan bestaan, als uit metaal, waarbij door etsen, of langs mechaniese weg (trillen gedurende stolling, slaan met een hamer, enz.) kristal-

structuur heeft ver- of herkregeu. Natuurlijk kende de techniek bij zeer verschillende metalen het verschijnsel (B 120, 134, 159), doch wist geen middel het te ontgaan. Het blijkt nu dat de toenemende snelheid en dus gewelddadigheid der bewerkingen een zeer nadelige factor is, terwijl het voorzichtig verwijderen der „patienten”, teneinde infectie te voorkomen, is aan te raden. De aard van het verschijnsel brengt echter mede, dat na korter of langer tijdsverloop alle metalen voorwerpen, welke bewerkt zijn, aan deze „ziekte” moeten bezwijken. Gelukkig dat de sterke vertragingen, die bij deze omzettingen optreden, de tijdsduur zeer lang kunnen maken.

Was bij de eerste reeks onderzoekingen hoofddoel het vaststellen van het al of niet bestaan eener allotropie bij bepaalde stoffen, bij de volgende trad de algemeenheid van het verschijnsel op de voorgrond. Aantonen van diezelfde algemeenheid is ook het doel van de derde reeks onderzoekingen, welke nu niet als die over de forceerziekte betrekking hebben op steeds in één richting (van de gepolijste metastabiele in de gekristalliseerde stabiele vorm) verlopen, doch op omzettingen, die althans voor een deel omkeerbaar zijn en dus in dit opzicht te vergelijken zijn met wat geschiedt als grauw en wit tin in elkander overgaan. Zij verschillen hiervan door de kleinheid van het verschijnsel dat dus alleen met verfijnde meetmethoden is te achterhalen. Naast de, in geoeffende handen zekere methode der elektromotoriese metingen werd de bepaling van het s.g. te baat genomen (tot op een enkele eenheid in de 3^e decimaal), vaak gecombineerd met de zoveel eenvoudiger dilatometer.

Om voldoende verschuivingen te krijgen moesten reusachtige dilatometers (\pm 400 cc.) met nauwe kapillairen worden gebruikt, absoluut luchtvrij gevuld met maximum stof, en niet gassende aanvullingsvloeistof.

De grootte van de dilatometer, maakt het apparaat overgevoelig voor temperatuur-schommelingen, die daarom door een elektrische thermostaat tot enkele duizendste graden werden teruggebracht.

Nadat al deze experimentele moeilijkheden glansrijk zijn overwonnen, volgen binnen het tijdsverloop van twee jaren een dertiental verhandelingen waarin dergelijke subtiele allotropieën: bij bismuth (B 169), cadmium (B 170, 176, 179, 184, 190), zink (B 171, 177, 185), koper (B 172, 178), antimoon (B 186), natrium (B 189, 198), en door HELDERMAN (C 8) nog bij het zilver met grote zekerheid experimenteel werden aangetoond, terwijl in een daarmee parallel lopende reeks (B 173, 174, 180, 182, 188, 192, 193, 199, 201, 203, 211, 219) in

zal worden verricht, ligt de schuld daarvan niet aan COHEN, die er luid genoeg en herhaaldelijk zijn waarschuwende stem tegen heeft doen horen.

— Eerst zullen de zuivere vormen bekend moeten zijn, en niet voor dat hiervan de nodige grootheden zullen zijn bepaald, zullen uit de getallen konklusies mogen getrokken worden.

Intussen dringt zich door de algemeenheid van het verschijnsel met meer geweld dan ooit de vraag op naar de aard en de oorzaak der allotropie.

Door systematische toepassing van enkele beproefde, in beginsel zeer eenvoudige methoden, die hij tot het uiterste heeft vervolmaakt en uitgebuit, door met taai geduld en hardnekkigheid steeds vast te houden aan de eenmaal ontwarde draad, heeft COHEN de orde doen zien, die aan de wirwar der feiten ten grondslag ligt. Zonder vrees van tegenspraak mag men zeggen dat hij de beteekenis der allotropie, niet alleen voor de wetenschap, maar ook voor de techniek in een geheel ander licht heeft gesteld, door op de algemeenheid en de gevolgen ervan te wijzen en dat hij de weg heeft gewezen die in ieder geval zal moeten worden bewandeld, wil verder onderzoek vruchtbaar zijn. Toch zal hij zeker de woorden herhalen, die hij bij de opening van het van 't Hoff-laboratorium gesproken heeft: „Onze kennis op het gebied der allotropie is van zeer geringen omvang”. Hij zal Baco's woorden weer aanhalen welke hij ook toen sprak: „Gestit enim mens ensilire ad magis generalia ut acquiescat, et post parvam moram fastidit experientiam”, en met de hem eigen voortvarendheid en werkkraft zal hij zich aan het werk zetten „ut acquiescat”. En al is het haast ondenkbaar dat het hem gegeven zal zijn deze bevrediging te vinden in een volkomen inzicht in het allotropie-verschijnsel, wel mag men hopen dat hij nog menige bijdrage daartoe zal leveren.

DE ELECTROCHEMISCHE ONDERZOEKINGEN VAN Prof. Dr. E. COHEN.

DOOR

W. D. HELDERMAN.

Prof. E. COHEN'S werk op het gebied der *Electrochemie* houdt zich, op enkele kleine verhandelingen na, in hoofdzaak bezig met twee vraagstukken, en wel: 1^o. *de bepaling van overgangspunten langs electrischen weg en de electromotorische kracht bij scheikundige omzettingen* en 2^o. *de studie der normaalelementen, inzonderheid die van CLARK en WESTON.*

De grondigheid dezer onderzoekingen, de nauwkeurigheid, waarmede steeds rekening is gehouden met de kleinste bijzonderheden, zouden een meer uitvoerige bespreking ten volle rechtvaardigen. Uit den aard der zaak kan ik hier slechts een zoo kort mogelijk overzicht geven.

COHEN'S onderzoek over het bepalen van overgangspunten langs electrochemischen weg, vangt aan met zijn dissertatie.¹⁾ Tot dien tijd waren de gebruikelijke methoden om overgangspunten te bepalen de dilatometrische, de thermometrische, de kristallisatie, de identiteitsmethode en de bepaling van oplosbaarheid en dampdruk. Daar in vele gevallen deze methoden onbruikbaar, of zeer onnauwkeurig waren, werd door COHEN een andere methode gezocht en gevonden, die, vooral toegepast op zouthydraten, zeer nauwkeurige resultaten moest geven.

Het volgende moge het principe dezer werkwijze verduidelijken:

Wanneer men twee systemen heeft, die in elkaar kunnen overgaan, bijv. verzadigde oplossingen, waarin „Bodenkörper” aanwezig zijn van een zout, dat verschillende hydraten kan vormen, dan zullen bij het overgangspunt de oplosbaarheden dezer hydraten, alsook de dampspanningen hunner verzadigde oplossingen, die boven en beneden deze temperatuur verschillend zijn, gelijk worden. Daar eveneens een concentratiestroom, die door twee verschillend geconcentreerde oplossingen van eenzelfde zout loopt, zal ophouden, wanneer die concentratie's gelijk zijn geworden, is hiermede de methode gegeven, om een overgangspunt langs electrochemischen weg te

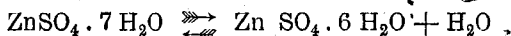
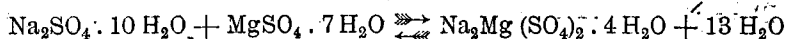
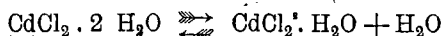
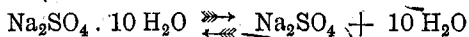
1) Diss. Amsterdam 1893.

bepalen. Immers, het verdwijnen van den concentratiestroom geeft onmiddellijk het punt, waar de oplosbaarheden gelijk zijn, dus het overgangspunt, aan. Door COHEN zijn nu verschillende cellen geconstrueerd, berustende op bovenstaand principe, waarvan de beschrijving hieronder moge volgen:

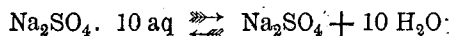
Denke men zich een galvanisch element van de volgende samenstelling ¹⁾:

| | | | |
|-------------------------|---|--|------------------------|
| omkeerbare electrode | verzadigde oplossing van een zout met stabiele vaste phase | verzad. opl. van hetzelfde zout niet metastabiele phase | omkeerb. electrode. |
|-------------------------|---|--|------------------------|

Bij elke temp. boven of beneden het overgangspunt zullen de verzadigde oplossingen verschillende concentratie's hebben; alléén in dit punt zal de samenstelling der oplossingen gelijk zijn. Neemt men dit element dus op in een gesloten stroomkring, waarin zich ook een galvanometer bevindt, dan zal deze bij elke temperatuur, behalve het overgangspunt, een uitslag geven. Gezien de groote nauwkeurigheid, waarmede electriche metingen kunnen worden uitgevoerd, is het duidelijk, dat op deze wijze overgangspunten nauwkeuriger bepaald kunnen worden, dan volgens eenige andere methode. Voor een uitvoerige bespreking dezer onderzoekingen, zoowel wat de praktische uitvoering der proeven betreft, als de thermodynamische behandeling ervan, moet ik hier, alsook later, verwijzen naar de origineele verhandelingen in de verschillende tijdschriften. In 't kort zij medegedeeld, dat deze werkwijze werd toegepast op de volgende systemen:



De langs electriche weg bepaalde overgangspunten komen voortreffelijk overeen, met die, welke op andere wijze bepaald zijn. Van het systeem:



werd tevens de E.M.K. bepaald bij verschillende temperaturen, en geconstateerd, dat deze, zooals theoretisch te verwachten was, afnam, wanneer het overgangspunt genaderd werd, en in dit punt van teeken wisselde.

Hoewel dus het boven beschreven overgangselement (1^o soort) in

1) Diss. Amsterdam 1893. Zeitschr. f. physik. Chemie 14, 53 (1894).

vele gevallen voortreffelijke diensten kon bewijzen, traden toch soms moeijlichkeiten op. Immers, dikwijls is het uiterst moeijlijk een systeem, dat zich in metastabielen vorm bevindt, in dien vorm te houden gedurende den tijd, welken de noodige metingen vereischen. Daar dit echter voor het beschreven overgangselement absoluut noodzakelijk is, werd getracht zijn samenstelling zóó te wijzigen, dat deze complicatie kon worden vermeden. Het resultaat dezer pogingen vindt men in een verhandeling van COHEN en BREDIG¹⁾, waarvan het voornaamste hier in 't kort zij medegedeeld:

De E.M.K. van een element, samengesteld als volgt:

| | | | |
|-------------------------|---------------------------|---|-------------------------|
| omkeerbare electrode | verdunde zoutoplossing | verzad. opl. van hetzelfde zout + stabiele vaste phase | omkeer- b. electrode |
|-------------------------|---------------------------|---|-------------------------|

zal een functie zijn van de oplosbaarheid van de stabiele phase van het zout, en evenzoo zal de temperatuur-coëfficiënt der E.M.K. een functie zijn van dien der oplosbaarheid.

De laatste vertoont in het overgangspunt een sprongsgewijze verandering. Zet men dus de E.M.K. voor een dergelijk element uit in een curve, als functie van de temperatuur, dan moet deze kromme bij het overgangspunt een knik vertoonen. Thermodynamisch volgt dit op de volgende wijze uit de formule van GIBBS—HELMHOLTZ:

Zij E_0 de E.M.K. van het overgangselement, bij de absolute temperatuur T_0 , wanneer de boven T_0 stabiele vorm van het zout aanwezig is, en zij verder ρ_1 de chemische energie van de cel, dus de oploswarmte van den boven T_0 stabielen vorm, betrokken op een hoeveelheid, die bij T_0 oplost, wanneer de electriciteitshoeveelheid 1 door den keten stroomt, dan is:

$$E_0 = \rho_1 + T_0 \cdot \frac{dE_1}{dT} \quad \dots \quad (I)$$

Is alleen de beneden T_0 stabiele vaste phase aanwezig, dan is:

$$E_0 = \rho_2 + T_0 \cdot \frac{dE_2}{dT} \quad \dots \quad (II)$$

Uit de vergelijkingen (I) en (II) volgt:

$$\frac{dE_2}{dT} - \frac{dE_1}{dT} = \frac{\rho_2 - \rho_1}{T_0}$$

De waarde $\frac{dE_2}{dT} - \frac{dE_1}{dT}$ geeft nu de grootte aan voor den knik in de curve, terwijl $\rho_2 - \rho_1$ de overgangswarmte voorstelt voor die hoeveelheid zout, welke bij stroomdoorgang wordt opgelost of neergeslagen.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 14, 535 (1894).

De juistheid dezer beschouwingen bleek uit het onderzoek omtrent het systeem: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ aq} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{ H}_2\text{O}$.

Door bepaling der E.M.K. van een element, samengesteld volgens het bovengenoemde schema, werd gevonden $\frac{dE_2}{dT} - \frac{dE_1}{dT} = 1.3$ millivolt, terwijl de berekening van deze grootheid de waarde 1.2 m.volt opleverde. De overeenkomst tusschen beide waarden is uitstekend, te meer, daar zeer veel natuurconstanten bij deze berekening noodig zijn.

Een derde soort overgangselement bezit de volgende samenstelling ¹⁾:

| | | |
|--|---|---|
| electrode omkeerbaar t. o. v. het anion | verz. opl. van een zout + stabiele vaste phase | electrode omkeerbaar t. o. v. het kation |
|--|---|---|

geschakeld tegen een cel:

| | | |
|--|--|---|
| electrode omkeerbaar t. o. v. het anion | verz. opl. van een zout + metastab. vaste phase | electrode omkeerbaar t. o. v. het kation |
|--|--|---|

Hier wordt de moeilijkheid, een metastabielsysteem direct in verbinding te brengen met zijn stabielen vorm, eveneens omgaan. Daar omtrent deze combinatie echter geen experimenten aanwezig zijn, zal ik hier niet nader op ingaan, evenmin als op een element, samengesteld uit twee metaalelectroden, waarvan de eene stabiel, de andere metastabiel is, verbonden door een oplossing van een zout van hetzelfde metaal, daar dit onderzoek ²⁾ thuis hoort op het gebied der onderzoekingen over allotropie.

Als laatste dezer serie overgangselementen, door COHEN samengesteld en onderzocht, wil ik noemen een cel van de samenstelling:

| | | |
|--|--|---|
| electrode omkeerbaar t. o. v. het anion | verzadigde oplossing + stabiele vaste phase | electrode omkeerbaar t. o. v. het kation |
|--|--|---|

Belangrijk is deze serie ³⁾ omdat hieronder valt het normaalelement van CLARK:

$\text{Hg} - \text{Hg}_2\text{SO}_4 - \text{verz. opl. voor } \text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ aq.} + \text{vast zout} - \text{Zn}$.

De E.M.K. van een Clark-element is natuurlijk weer een functie van de oplosbaarheid van het zinksulfaat, en zijn temperatuurcoëfficiënt een functie van dien der oplosbaarheid van zinksulfaat. Een curve, die de E.M.K. van dit element als temperatuurfunctie voorstelt, zal dus weer bij het overgangspunt een plotselinge richtingsverandering moeten vertoonen. Uit de onderzoekingen van CALLENDAR en BARNES ⁴⁾, die de eigenschappen van het Clark-element bestudeerden bij verschillende temperaturen, blijkt nu, dat de E.M.K.-temperatuurcurve

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 25, 300 (1898).

2) Ibid. 30, 623 (1899).

3) Ibid. 25, 300 (1898).

4) Proc. Roy. Soc. 42, 117 (1897).

een knik vertoont bij $38^{\circ}.75$, welke temperatuur dus het overgangspunt $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ aq.} - \text{ZnSO}_4 \cdot 6 \text{ aq.}$ moet aangeven. In overeenstemming daarmee leverden oplosbaarheidsbepalingen de waarde $39^{\circ} 0$, terwijl een door COHEN uitgevoerde bepaling met den dilatometer $38^{\circ}.5$ als overgangspunt gaf. Uit een verhandeling van JAEGER ¹⁾, die de E.M.K. van Clark-cellen onderzocht, met hexahydraat en met heptahydraat als vaste phase, volgt als overgangspunt $39^{\circ}.0$. Zeer goed komen de door EUWEN ²⁾ door middel van zijn compressie-overgangselement gevonden waarden $38^{\circ}.10$ en $38^{\circ}.10$ met de bovenvermelde overeen.

Bijna identieke waarden voor het overgangspunt van zinksulfaat vindt COHEN langs geheel anderen weg ³⁾, n.l. door bepaling van den weerstand van verzadigde zinksulfaatoplossingen bij verschillende temperaturen.

Dat ook de bepaling van weerstanden van verzadigde oplossingen tot het opsporen van een overgangspunt kan dienen, moge volgende redeneering duidelijk maken:

Systemen, die een overgangspunt bezitten, vertoonen bij die temperatuur dezelfde oplosbaarheid. Iedere methode nu, die kan aantonen, dat bij een bepaalde temperatuur twee oplosbaarheden gelijk worden, kan dus ook dienen, om het overgangspunt te constateeren, en weerstands-bepalingen zijn hiervoor uitermate geschikt. Men behoeft dus slechts bij verschillende temperaturen weerstanden te bepalen van verzadigde oplossingen. De krommen, die deze weerstanden als temperatuurfunctie aangeven, snijden elkaar in het gezochte punt.

Voor zinksulfaat werd volgens dit principe het overgangspunt bepaald en, in goede overeenkomst met langs anderen weg bepaalde waarden, $39^{\circ}.0$ gevonden. Bovendien werd deze methode nog toegepast op het element van Daniell, waarbij een overgangspunt van $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ aq.}$ te voorschijn kwam bij 56° , terwijl oplosbaarheidsbepalingen daarvoor dezelfde waarde gaven.

Hiermede meen ik de hoofdpunten van COHEN'S onderzoek over overgangselementen te hebben aangegeven, en zal nu trachten hetzelfde te doen omtrent zijn studie's over normaalelementen.

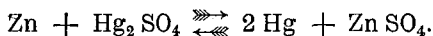
Deze laatste bewegen zich voornamelijk in twee richtingen, n.l. 1^o. de verklaring van het reactiemechanisme van Clark- en Weston-normaalelementen bij stroomdoorgang, en 2^o. het opsporen en verklaren der afwijkingen, die zich bij Weston- en Clark-cellen voordeden, wanneer deze bij verschillende temperaturen gemeten werden.

1) Wied. Ann. 63, 354.

2) Diss. Utrecht, 1910.

3) Zeitschr. f. physik. Chem. 31, 164 (1899).

Vóór COHEN's eerste publicatie: Zur Thermodynamik der Normal-elemente ¹⁾, werd het stroomleverend proces, bijv. van een Clark-element, algemeen voorgesteld door de vergelijking ²⁾

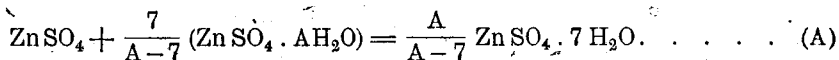


Dat dit schema niet met de werkelijkheid overeenkomt, zal men dadelijk inzien, wanneer men bedenkt, dat het gevormde zinksulfaat onmiddellijk water zal onttrekken aan de verzadigde oplossing, en zich zal hydrateeren tot $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ aq.}$ (bij temp. beneden 39°).

COHEN nu kwam tot de volgende voorstelling van het stroomleverend proces:

Wanneer 2×1 electr. eenheid door het element is gestroomd, is 1 gramatoom zink in oplossing gegaan. Dit verbindt zich met een aequivalente hoeveelheid SO_4 uit Hg_2SO_4 tot ZnSO_4 . Het gevormde ZnSO_4 onttrekt vervolgens water aan de verzadigde zinksulfaat-oplossing, onder vorming van $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ aq.}$

Deze wateronttrekking geschiedt volgens de vergelijking:



A stelt hier het aantal molen water voor, dat zich in de bij t° verzadigde oplossing van $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ aq.}$ op 1 mol. ZnSO_4 bevindt.

Het gevormde $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ aq.}$ zal zich in de verzadigde oplossing als vast zout afzetten. De chemische energie van een Clark-cel zal dus, volgens bovenstaand schema, gelijk zijn aan het verschil der vormingswarmten van zinksulfaat en mercurosulfaat, vermeerderd met het calorisch effect van de door vergel. (A) voorgestelde reactie.

Aan de hand van door THOMSEN en VARET bepaalde calorische gegevens, is door COHEN deze berekening uitgevoerd, terwijl tevens dezelfde grootheid bepaald werd uit E.M.K. en temperatuurcoëfficiënt van het element.

Als resultaat werd voor de chemische energie van het Clark-element gevonden: uit calorische gegevens 75179 cal. en uit E.M.K. en temperatuurcoëfficiënt 75677 cal., een zeer voldoende overeenkomst dus, gelet op het feit, dat een zeer groot aantal, vaak moeilijk te bepalen, natuurconstanten voor deze berekening gebruikt moest worden ³⁾.

Op geheel analoge wijze werd het Weston-normalelement door

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 34, 612 (1900).

²⁾ NERNST, Theor. Chemie, 2. Aufl., 1898.

³⁾ Bovendien werd gebruik gemaakt van de toen ter tijd geldende, nu niet meer juiste waarden, van Watt-seconde en F.

COHEN behandeld ¹⁾, en de berekening van de chemische energie voor deze cel uit calorische waarden, en uit E.M.K. en temperatuurcoëfficiënt uitgevoerd.

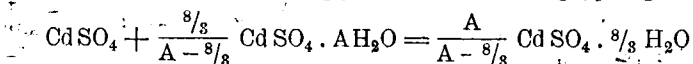
Het reactiemechanisme is hier echter gecompliceerder, daar inplaats van metallisch cadmium, een amalgaam van dit element als pool wordt gebruikt, en cadmiumamalgame zich electrochemisch anders gedragen als het metaal zelf.

Een nieuwe warmtehoeveelheid moest hier dus bepaald worden, n.l. de onttrekking van 1 gram aeq. cadmium aan een onbegrensde hoeveelheid van het gebruikte amalgaam. Langs zeer eenvoudigen weg is deze reactiewarmte door COHEN bepaald. Hij construeerde n.l. een element volgens het schema:

Cd, verdunde opl. van cadmiumsulfaat, Cd-amalgaam (14.3 % Cd).

De chem. energie dezer cel, berekend uit E.M.K. en temperatuurcoëfficiënt, geeft onmiddellijk de gezochte warmtehoeveelheid; immers, wanneer de stroom in dit element gesloten wordt, dan begeeft zich cadmium van de Cd-electrode naar het amalgaam.

Uit deze calorische waarde nu, gevoegd bij het verschil der vormingswarmten van CdSO_4 en Hg_2SO_4 en de warmtehoeveelheid, welke de analoog als bij de Clark-cel opgestelde reactievergelijking:



oplevert, berekende COHEN de chemische energie van het Weston-normalelement op 47286 cal., terwijl uit E.M.K. en temp.coëff., volgende uit de door JAEGER en WACHSMUT opgestelde temperatuurvergelijking van dit element, de waarde 46923 cal. volgde. Ook hier dus een bevredigende overeenstemming.

Hoewel hiermede de verklaring van het mechanisme van Clark- en Weston-element gegeven scheen te zijn, bleven er nog allerlei verschijnselen over, die een nader onderzoek vereischten. Zoo bijv. de oorzaak van de afwijkingen, die de E.M.K. van enkele elementen vertoonde, voornamelijk bij lage temperaturen.

Systematisch is nu door COHEN en zijn medewerkers nagegaan, waar die oorzaak te zoeken was.

Eerst ²⁾ werd verondersteld, dat een overgangspunt van het cadmiumsulfaat bij ongeveer 15° als een dier redenen beschouwd moest worden, een veronderstelling, die echter naderhand niet juist bleek te zijn. Aangetoond werd echter, dat het toentertijd gebruikelijke cadmium-

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem, 34, 612 (1900).

²⁾ Ibid. 34, 621 (1910).

amalgaam (14.3 gew. % Cd) beneden 23° -onbruikbaar was, daar elementen samengesteld volgens het schema:

Cd — verd. Cd SO₄ opl. — Cd amalg. 14.3 %,

bij temperaturen beneden 23° , groote verschillen in E.M.K. vertoonden, terwijl ook verschillende amalgamen, welke tegen elkaar gemeten werden, een E.M.K. aanwezen¹⁾.

Een verklaring van het gedrag der cadmiumamalgamen gaf H. C. BIJL in zijn onder leiding van BAKHUIS ROOZEBOOM en COHEN ontstane dissertatie²⁾.

Hierin werd aangetoond, dat het electromotorisch gedrag van een cadmiumamalgaam van gegeven procentische samenstelling slechts zoolang onafhankelijk is van die samenstelling, als men zich bij temperaturen bevindt, waar het amalgaam een tweefasensysteem vormt, dus heterogeen is.

Uit het door BIJL opgestelde smeltdiagram Hg—Cd bleek nu, dat een amalgaam van 14.3 % Cd beneden 25° , een met 12.5 % Cd, zooals later veel werd gebruikt, beneden 14° , een tweefasensysteem niet meer vormt, en men dus lager procentisch amalgamen (bijv. 8 %) moest gebruiken, wilde men de E.M.K. metingen tot 0° uitstrekken. Daaruit volgde, dat de uit metingen van elementen met 14.3 % en 12.5 % Cd-amalgaam opgestelde temperatuurformules voor het Weston-element, niet zoo zonder meer als juist beschouwd mochten worden. Hetzelfde geldt, mutatis mutandis ook voor zinkamalgamen, zooals door VAN GINNEKEN in zijn in COHEN'S laboratorium ontstaan proefschrift³⁾ bewezen is. Elementen met 10 % amalgaam mogen beneden 20° niet zonder meer gebruikt worden, wil men niet de kans loopen, zijn metingen uit te voeren aan een systeem, waarin het amalgaam zich in metastabielen toestand bevindt.

Toen nu naderhand door nieuwe bepalingen bleek, dat de waarden van F en van de Watt-secunde, zooals die door COHEN gebruikt waren ter berekening van de chemische energie van Clark en Weston-cel, gecorrigeerd moesten worden, en door invoering der nieuwe waarden de overeenstemming tusschen de uit electriche en calorische grootheden bepaalde chemische energie veel minder werd, kreeg het vraagstuk der normaalelementen weer nieuwe actualiteit, en deed zich de vraag voor, waar de onjuistheden te zoeken waren, in de calorische of in de electriche grootheden.

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 65, 359 (1909).

2) Ibid. 41, 641 (1902).

3) Ibid. 75, 437 (1910).

Een uitgebreide polemiek was hiervan het gevolg en eerst in de laatste jaren is dit vraagstuk tot een, voorloopig althans, bevredigende oplossing gekomen.

In twee onderzoeken, door MEES ¹⁾ en HELDERMAN ²⁾ in COHEN'S laboratorium uitgevoerd, werden de warmtehoeveelheden, die benoodigd zijn ter berekening van de chemische energie van Clark- en Weston-normaalelementen uit calorische grootheden, opnieuw bepaald, waarbij tamelijk groote verschillen geconstateerd werden, met de vroeger door THOMSEN en anderen bepaalde waarden. Gebruik makende van deze gegevens en de nieuwste waarden van F en Watt-secunde werd nu gevonden:

voor het Clark-element: uit calorische gegevens 82175 cal. en uit elektrische waarden 82403 cal., terwijl voor het Weston-element 47453 resp. 47446 cal. gevonden werd. Hiermede mag dus de door COHEN omtrent deze elementen opgestelde theorie wel als bewezen beschouwd worden.

Een uitbreiding van deze twee proefschriften vindt men in de dissertatie van KRUISHEER ³⁾.

Naar aanleiding van een publicatie van VON STEINWEHR ⁴⁾ werd door zeer nauwkeurige bepalingen van de soortelijke warmte der zouten, die bij het Weston-element een rol spelen het mogelijk gemaakt, den temp.-coëfficiënt te berekenen van de chemische energie van dit element, en deze grootheid te vergelijken met die waarde, welke uit de door WOLFF en JAEGER en WACHSMUTH opgestelde temperatuurformules der E.M.K., berekend kan worden. Het resultaat was, dat de uit de formule van WOLFF berekende temperatuurcoëfficiënt het best overeenkwam met die uit de calorische waarden volgende.

Dat hierom echter aan deze formule de voorkeur gegeven moet worden boven de door JAEGER en WACHSMUTH opgestelde, volgt hieruit geenszins.

Immers uit een onderzoek van COHEN ⁵⁾ en WOLTERS over de oplosbaarheid van cadmiumsulfaat volgde een minimum dezer waarde bij -9° C. Dit minimum kon ook berekend worden uit de afhankelijkheid van E.M.K. en temperatuur van het Weston-element. De E.M.K. toch is een functie van de oplosbaarheid van het cadmiumsulfaat, en dus moet een minimum dezer oplosbaarheid samenvallen met een minimum der E.M.K.

1) Diss. Utrecht, 1916.

2) Diss. Utrecht, 1915.

3) Diss. Utrecht, 1916.

4) Zeitschr. f. physik. Chem. 88, 229 (1914).

5) Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 6, 795 (1917).

De formule van WOLFF nu geeft zoo'n minimum bij 1° C., terwijl uit de formule van JAEGER en WACHSMUTH een minimum bij -9° C. volgt. Hier is de overeenkomst dus juist omgekeerd, als in bovenstaand geval. Een voorkeur kan, voorloopig althans, aan geen dezer formules gegeven worden.

COHEN'S verdienste aangaande theorie en practijk dezer normaal-elementen zal uit het hier behandelde, zeker duidelijk gebleken zijn.

Behalve de reeds beschreven elementen van CLARK en WESTON, werd door COHEN ook de thermodynamica van het Daniell-element uitgewerkt ¹⁾, en de langs twee wegen berekende chemische energie vergeleken. Ook hier was het resultaat weer in volkomen overeenstemming met COHEN'S theorie. Een tweede gevolg van dit onderzoek was, dat een methode gevonden werd tot het meten van diffusie-potentialen ²⁾.

Stel, dat men de diff. pot. wil kennen van twee verschillend geconcentreerde zinksulfaatoplossingen. Stelt men nu twee elementen samen, het eene omkeerbaar ten opzichte van het kation, het tweede ten opzichte van het anion, bijv.

| | | | |
|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| Zn | Zinksulfaatoplossing C_1 | Zinksulfaatoplossing C_2 | Zn (. . . . A) en |
| SO ₄ | Zinksulfaatoplossing C_1 | Zinksulfaatoplossing C_2 | SO ₄ (. . . . B) |

dan kan de volgende beschouwing opgesteld worden. Zij E_1 de E.M.K. van cel (A) en E_2 die van cel (B), dan is:

$$E_1 = \frac{-RT}{nF} \cdot 1 \cdot \frac{C_1}{C_2} + \pi \text{ en}$$

$$E_2 = \frac{RT}{n_1F} \cdot 1 \cdot \frac{C_1}{C_2} + \pi$$

Hierin is n (n_1) de waardigheid van het kation (anion) en π de gezochte diffusiepotentiaal. In dit geval is $n = n_1 = 2$.

Door sommatie dezer vergelijkingen vindt men:

$$\pi = \frac{1}{2} (E_1 + E_2)$$

Om π te bepalen behoeft men dus slechts de twee cellen tegen elkaar te schakelen en de gevonden E.M.K. door 2 te deelen.

Van de vele kleinere onderzoekingen, door COHEN op electrochemisch gebied verricht ³⁾, kan ik hier slechts nog een zijner methoden

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 60, 706 (1907).

2) Zeitschr. f. Elektrochem. 36 (1907).

3) Zie Zeitschr. f. physik. Chem. 25, 1 (1898); Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 85 (1898); Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 8, 287 (1899); ibid. 11, 621 (1903); enz.

ter bepaling van de fictieve oploswarmte¹⁾ in 't kort bespreken.

De fictieve oploswarmte, een grootheid, die calorisch slechts indirect te bepalen is, kon langs den volgenden, electrischen weg direct gemeten worden.

Men denke zich bijv. ter, bepaling van de fict. oploswarmte van Cd J₂ twee cellen tegen elkaar geschakeld van volgende constructie:

| | | |
|------------------|--|---------------------|
| Cd amalgaam 10 % | bij t ^o verz. opl. van CdJ ₂ met vaste phase | HgJ - Hg ... (A) en |
| Cd amalgaam 10 % | bij t ^o verz. opl. van CdJ ₂ zonder vaste phase | HgJ - Hg ... (B) |

Laat men bij T^o = (t + 273), 2 × 96494 coulombs door deze combinatie gaan, dan is het reactiemechanisme in cel B:

1. aan het 10 % amalg. wordt 1 gr. at. Cd. onttrokken. Warmte-effect W₁.
2. 1 mol Cd J₂ wordt gevormd W₂.
3. 1 mol HgJ wordt ontleed W₃.
4. 1 mol Cd J₂ lost op in de bij T^o verzadigde oplossing. Warmte-effect (F)_T, waarin (F)_T de fictieve oploswarmte aangeeft. In cel (A);
1. aan het 10 % amalg. wordt 1 gr. at. Cd. toegevoegd - W₁.
2. 1 mol Cd J₂ wordt ontleed - W₂.
3. 1 mol HgJ wordt gevormd - W₃.
4. 1 mol Cd J₂ wordt onttrokken aan de bij T^o verz. oplossing - (F)_T.
5. 1 mol Cd J₂ lost op in de bij T^o verz. oplossing . . . + (F)_T.

De chemische energie van het geheele systeem (E_c)_B - (E_c)_A kan dus worden voorgesteld door + (F)_T.

Daar aan den anderen kant beide cellen omkeerbaar zijn, wanneer ze zonder stroomlevering gemeten worden, is

$$\text{voor cel A: } (E_0)_A = \left(\frac{E_c}{n\varepsilon}\right)_A + T \left(\frac{dE}{dT}\right)_A \dots (1)$$

$$\text{voor cel B: } (E_0)_B = \left(\frac{E_c}{n\varepsilon}\right)_B + T \left(\frac{dE}{dT}\right)_B \dots (2)$$

Hierin stelt E₀ de electrische, E_c de chemische energie der cellen voor, ε = 96494 coulombs en n de valentie van het metaal der electrode.

Bij T^o, bij welke temp. de oplossing in A juist verzadigd is, wordt (E₀)_A = (E₀)_B en dus

$$\left(\frac{E_c}{n\varepsilon}\right)_B - \left(\frac{E_c}{n\varepsilon}\right)_A = T \left[\left(\frac{dE}{dT}\right)_A - \left(\frac{dE}{dT}\right)_B \right]$$

of in verband met wat omtrent het mechanisme dezer cellen is gezegd:

$$(+ F)_T = T_0 \left[\left(\frac{dE}{dT}\right)_A - \left(\frac{dE}{dT}\right)_B \right] 46105 \text{ gr. calorieën.}$$

¹⁾ Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 9, 235 (1900); 25, 1046 (1917); 25, 1277 (1917).

Men behoeft dus slechts den temperatuurcoëfficiënt van beide cellen bij T° vast te stellen, om de fictieve oploswarmte te kunnen berekenen. Gevonden werd op deze wijze $(F)_T = -1246$ calorieën, terwijl langs anderen, ook electrischen weg, de waarde -1227 calorieën verkregen werd.

Hiermede meen ik, zeer in 't kort, het voornaamste uit COHEN'S electrochemisch werk besproken te hebben, doch zeer veel heb ik helaas korthedshalve moeten weglaten. Mocht ik erin geslaagd zijn den lezer het groote belang van COHEN'S werk op electrochemisch gebied duidelijk gemaakt te hebben, dan is mijn doel volkomen bereikt.

Bussum, September 1918.

DE PIËZOCHEMISCHE ONDERZOEKINGEN VAN Prof. Dr. ERNST COHEN

DOOR

A. L. TH. MOESVELD.

Gedurende de laatste tien jaren zijn in het van 't Hoff-Laboratorium door Prof. COHEN, in samenwerking met verschillende medewerkers, een groot aantal onderzoekingen gedaan op piëzochemisch gebied. Steeds kwamen hiervoor gecondenseerde systemen in aanmerking, welke werden onderzocht over een groot drukinterval, oorspronkelijk tot 1000, later tot 1500 atmosferen.

Wát is de invloed van den druk op het evenwicht en op de reactiesnelheid, hoe groot is hij, op welke wijze kan deze nauwkeurig worden gemeten en komt dit resultaat overeen met het effect, dat, met behulp van thermodynamische betrekkingen afgeleid, uit andere metingen kan worden berekend? Ter beantwoording van deze en soortgelijke vragen zijn bovengenoemde experimenten verricht.

Hoewel de oplossing van deze vragen niet alleen voor de physische chemie, maar ook voor de geologie van hoog belang moet worden geacht, en dan ook reeds geruimen tijd door velen pogingen zijn verricht om onze kennis van dit gebied uit te breiden, is het eerst in de laatste jaren mogelijk geworden quantitative resultaten te verkrijgen, hetgeen vooral aan het overwinnen van talrijke experimenteele moeilijkheden moet worden toegeschreven. Niet alleen is het werken bij hoogen druk slechts mogelijk, indien men de beschikking heeft over een gecompliceerd apparaat, maar tevens zijn veelal de effecten, die optreden, betrekkelijk klein, zoodat zeer nauwkeurig moet geëxperimenteerd worden, opdat de onvermijdelijke proeffouten deze niet geheel vertroebelen.

Eerst moge nu een korte beschrijving volgen van het instrument ¹⁾, dat bij vrijwel alle onderzoekingen heeft dienst gedaan (zie plaat, l.c. pag. 33).

Dit bestaat uit drie hoofddeelen: de compressiebom, de perspomp met de leiding en de manostaat. De compressiebom, die zich in een grooten thermostaat, met olie gevuld, bevindt, is een holle

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 84, 32 (1913).

stalen cylinder, die, met behulp van een bajonetsluiting, door een stop kan worden gesloten, welke zonder lekken door een nauwe doorboring vier van elkaar geïsoleerde koperdraden laat passeeren. In de holle ruimte kunnen de te onderzoeken systemen plaats vinden. De druk, uitgeoefend met behulp van de perspomp, wordt door een dikvloeibare olie, via stalen capillairen, overgebracht.

Aan de perspomp bevindt zich een handpomp voor drukkingen tot 250 atmosferen, terwijl een drukrad gelegenheid biedt den druk tot 1500 atmosferen op te voeren. Teneinde een bepaalden druk gedurende langen tijd te kunnen in stand houden, maakt men gebruik van de volgende inrichting: De veermanometer, die de grootte van den heerschenden druk aangeeft, raakt bij het langzaam dalen — een gevolg van geringe lekkage van verbindingen en afsluitingen — een verstelbaren wijzer, zoodra de druk een zekere waarde, afhankelijk van den stand van dien wijzer, heeft gekregen. Hierdoor wordt een electrisch contact gemaakt, waardoor een electromotor, die het drukrad in beweging kan brengen, begint te draaien. Tengevolge daarvan stijgt de druk, de manometerwijzer loopt op en verbreekt zodoende weer het contact. Zoo is het mogelijk den druk onbepaald lang tusschen zeer nauwe grenzen te houden, $\frac{1}{2}$ à $2\frac{1}{2}$ atmosfeer, afhankelijk van de schaal van den manometer.

De nauwkeurige meting van den druk geschiedt niet met bovengenoemde manometers; veermanometers, vooral wanneer zij niet doorlopend in gebruik zijn, zijn zeer onbetrouwbaar. Het is daarom bij nauwkeurige onderzoeken een dringende eisch, deze instrumenten voortdurend te vergelijken met een toestel, dat niet aan veranderingen onderhevig is.

Hiervoor dient de drukbalans. Met dit instrument kan men, door het opplaatsen van gewichten, evenwicht maken met den druk, die in de compressiebom heerscht. De nominale aanwijzingen van den manometer kunnen dan door deze ijking tot de reële waarden herleid worden, indien de drukbalans op hare beurt, door vergelijking met een standaardinstrument, juist is bevonden.

De temperatuur wordt bepaald in den thermostaat en, zoo nodig, in de compressiebom door middel van een weerstandsthermometer.

Wat de algemeene methodiek van het experimenteeren bij hoogen druk betreft, zij het volgende opgemerkt: Een direct manipuleeren met het systeem, dat zich onder druk bevindt, is niet mogelijk en men staat dus voor de keuze, of, nadat een bepaalde druk voldoende lang heeft geheerscht, dezen snel af te laten en bij gewonen druk de

meting of analyse te verrichten, of langs electrischen weg onder druk de metingen uit te voeren.

Het spreekt vanzelf, dat de tweede methode, bij welke niet gelegenheid bestaat voor evenwichtsverschuiving of verandering van reactiesnelheid, tengevolge van de drukverandering, de voorkeur verdient; zij kan echter slechts bij electrolyten worden toegepast, maar stelt ook in dat geval nog speciale eischen aan het te onderzoeken systeem, hetgeen de mogelijkheid van toepassing dezer methode nogal beperkt.

Bij de eerste methode dient men zich er echter van te overtuigen, dat de verandering van den druk en de daarmee gepaard gaande afkoeling niet van invloed zijn op het evenwicht of de reactiesnelheid in den korten tijd, na het afdrukken van den druk, vóór dat men gelegenheid heeft, de noodzakelijke meting te verrichten. Zeer snel werken is hier dus van groot belang.

De tot nu toe verrichte onderzoekingen ¹⁾ kunnen in hoofdzaak worden verdeeld in metingen van den invloed van druk op:

- 1^o. de reactiesnelheid,
- 2^o. de affiniteit en
- 3^o. het evenwicht (overgangspunt, oplossingsevenwicht).

Wij zullen nu de hierop betrekking hebbende onderzoekingen de revue doen passeeren.

- De invloed van druk op de reactiesnelheid.

Door ERNST COHEN, in samenwerking met R. B. DE BOER, H. F. G. KAISER en A. M. VALETON, is de invloed van den druk op de reactiesnelheid onderzocht, zoowel voor de inversie van rietsuiker als in het geval van de verzeeping van aethylacetaat.

Bij de inversie van rietsuiker werd het verloop van de reactie beoordeeld uit het draaiend vermogen der oplossing. Aangezien het tot uitvoering dezer meting noodig was den druk af te laten, kon van een zelfde hoeveelheid der oplossing slechts één bepaling der snelheidsconstante verricht worden. Bij gewonen druk werkend, kan men op bepaalde tijdstippen van dezelfde oplossing den draaiingshoek meten en hieruit telkens een reactieconstante berekenen; hier moet men ieder

¹⁾ Een overzicht van den tegenwoordigen stand der Piëzochemie geeft het werk van ERNST COHEN en W. SCHUT: Piëzochemie kondensierter Systeme, Leipzig 1919, waarvan het eerste gedeelte reeds eerder verschenen is (W. SCHUT, Piëzochemie der gecondenseerde Systemen, eerste deel; Diss. Utrecht, 1912).

Dit werk beoogt een beknopt overzicht te geven met zoo volledig mogelijke literatuuropgaven en maakt het mogelijk zich snel over eenig punt op piëzochemisch gebied te oriënteren.

keer een nieuwe hoeveelheid der standaardoplossing gedurende een verschillenden tijd onder denzelfden druk houden en zodoende het verloop der reactie met den tijd bestudeeren. Zoo kunnen echter alleen juiste resultaten worden verkregen, indien iedere bepaling een volkomen dezelfde voorgeschiedenis heeft, m. a. w. even snel na het mengen van suikeroplossing en verdund zuur onder druk wordt gebracht, zoodat ook de daarbij ontwikkelde compressiewarmte niet onderlinge afwijkingen kan geven.

De inversie onder druk was reeds onderzocht, maar deze experimenten waren alleen bij 500 atmosferen uitgevoerd en in sommige opzichten aan bedenkingen onderhevig. Eerst werd nu de inversie bestudeerd bij 25° C. in het interval van 1—1500 atmosferen voor een 20% suikeroplossing bij aanwezigheid van $\frac{1}{8}$ n. HCl en $\frac{1}{16}$ n. HCl¹⁾. Hierbij bleek, dat de reactiesnelheid bij toeneming van druk vermindert en wel vrij aanzienlijk (bij 1500 atmosferen met ongeveer 26%).

Een door VAN 'T HOFF afgeleide betrekking geeft een mogelijk verband tusschen reactiesnelheid en druk aan. Door in de vergelijking van PLANCK, geldende voor de evenwichtsverschuiving met den druk, de evenwichtsconstante te schrijven als het quotiënt der snelheidsconstanten, die betrekking hebben op de twee tegenreacties, die tot het evenwicht leiden, vindt men in het eenvoudigste geval de betrekking:

$$\frac{d.k}{dp} = \text{const.},$$

of voor gelijke drukverschillen is het quotiënt der bijbehorende reactieconstanten hetzelfde.

In bovengenoemd geval bleek deze vergelijking de resultaten goed te kunnen weergeven. Het was echter eveneens mogelijk de resultaten der proeven voor te stellen door eene lineaire vergelijking:

$$k_p = k_1 + bp,$$

waarin k_1 en k_p de snelheidsconstanten bij 1 resp. p atmosferen voorstellen, terwijl b een constante is.

Daarna zijn deze onderzoekingen uitgebreid²⁾ in dien zin, dat in plaats van met zoutzuur, door toevoegen van azijnzuur ($\frac{1}{2}$ n.) werd geïnverteerd, en wel bij 45°, 35° en 25° C. In dit geval vond men bij toeneming van druk een aanvankelijk stijgen der snelheidsconstante; boven 1000 atmosferen veranderde deze niet meer tot 1500 atm.

De verzeeping van aethylacetaat door natron is evenzoo bestudeerd³⁾.

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **84**, 41 (1913). R. B. DE BOER, Diss. Utrecht 1913.

2) Ibid. **92**, 433 (1918). A. M. VALETON, Diss. Utrecht, 1914.

3) Ibid. **89**, 338 (1915). H. F. G. KAISER, Diss. Utrecht 1914.

Deze reactie is in zooverre eenvoudiger dan de inversie, dat zij niet als laatstgenoemde eene katalytische is, van welke bovendien het reactiemechanisme nog in het duister ligt.

In dit geval waren de experimenteele moeilijkheden eveneens groot, vooral omdat de compressiewarmte een bron van grove storingen kan zijn bij onderzoekingen aangaande eene grootheid, die zoo gevoelig is voor temperatuur als de reactiesnelheid. Ook hier werd deze moeilijkheid vermeden door bij een reeks proeven bij constanten druk er zorg voor te dragen, dat de gang van het experiment volkomen dezelfde was. Zoo werden alle „beginstoringen” bij de experimenten quantitatief herhaald en konden deze dus niet invloed hebben op de snelheidsconstante, die afgeleid werd uit het reactieverloop volgende op de bij alle proeven gelijke beginperiode.

Men bepaalde de reactieconstante door, bij een serie proeven bij constanten druk, na verschillende tijden den druk snel af te laten en de oplossing te titreeren.

In dit geval was echter ook een tweede weg mogelijk, langs welken men het verloop der reactie kon volgen, terwijl het systeem onder druk verbleef.

Dit geschiedde langs electrischen weg, door op bepaalde tijden het geleidingsvermogen der oplossing te meten. Wanneer te voren het geleidingsvermogen — bij verschillende drukken — is bepaald van oplossingen, die natron en natriumacetaat bevatten in wisselende verhoudingen, kan men uit het gemeten geleidingsvermogen tijdens het experiment de concentratie der natron vinden en met behulp hiervan de reactieconstante berekenen.

De waarden der reactieconstanten, langs beide wegen verkregen, stemden zeer fraai met elkaar overeen. Ook hier liep de reactie sneller, naarmate de druk hooger was (bij 1500 atm. 37 % sneller). Ook nu konden de resultaten zoowel door een vergelijking van de gedaante:

$$k_p = k_1 + bp,$$

als door

$$\frac{dl.k}{dp} = \text{const.}$$

beschreven worden.

Voordat meer reacties bestudeerd zijn, liefst bij zoo hoog mogelijke drukkingen, en vooral ook meer bekend is over den invloed van druk op dissociatiegraad, ionenbewegelijkheid, viscositeit etc., is het voorbarig te veel waarde te hechten aan mogelijke verklaringen voor den invloed van druk op de reactiesnelheid.

De invloed van druk op de affiniteit.

Aangezien eene galvanische combinatie den maximalen arbeid verricht, dien de reactie, die zich in het element afspeelt, kan leveren, wanneer het omkeerbaar werkt en de affiniteit van een chemisch proces, volgens definitie, gemeten wordt door dien maximalen arbeid, is het slechts noodig de E.K. van een omkeerbaar element te meten ter bepaling van de affiniteit der reactie, die zich in het stroomleverend element voltrekt. De vraag naar den invloed van druk op de affiniteit wordt dus teruggebracht tot die naar de verandering van de E.K. door diezelfde oorzaak.

De verandering van de E.K. (ε) met den druk hangt samen met de volumeverandering (v), die het gevolg is van het doorstromen van een bepaalde hoeveelheid electriciteit. Dit verband, geheel overeenkomende met de betrekkingen van MAXWELL, kan geschreven worden in den vorm:

$$-\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p}\right)_e = \left(\frac{\partial v}{\partial e}\right)_p$$

bij constante temperatuur gedacht.

Meet men nu de E.K. van een omkeerbaar element bij verschillende drukkingen en vereenigt men deze waarden door een interpolatieformule $\varepsilon = f(p)$, dan wordt $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p}\right)_e$ gevonden als differentiaalquotient van deze functie: De waarde hiervan, genomen voor den druk, bij welchen men de volumeverandering bij stroomdoorgang van het element heeft bepaald (het gemakkelijkst dus bij 1 atm.) moet gelijk zijn aan die volumeverandering (met het neg. teeken genomen), wanneer de eenheid van electriciteit door het element is gestroomd. Neemt men deze volumeverandering als onafhankelijk van den druk aan, hetgeen neerkomt op verwaarloozing van de compressibiliteit, dan ontstaat, door integratie der vergelijking:

$$-(\varepsilon_p - \varepsilon_0) = \Delta v p = (v_2 - v_1) p,$$

welke betrekking dus de lineaire afhankelijkheid van de E.K. van den druk tot uiting brengt.

Steeds werd nu bij de onderzoekingen van verschillende galvanische combinaties de desbetreffende volumeverandering bepaald, ter toetsing van bovenstaande betrekking aan het experiment, waarbij immer een goede overeenstemming werd gevonden. Ook de bepaling van deze volumeverandering kan nog op verschillende wijze geschieden. Men kan uit de moleculairvolumina der stoffen, die aan de reactie in het

element deelnemen, door algebraïsche samentelling de volumeverandering berekenen, maar ook direct in een, z.g. dilatometerelement de volumeverandering bepalen, die bij het doorstromen van een bepaalde hoeveelheid electriciteit optreedt.

ERNST COHEN en L. R. SINNIGE ¹⁾ onderzochten in de eerste plaats het element:

Cd - CdSO₄oplossing - Cd amalgaam (12.5 gew. %),

van hetwelk het mechanisme zeer eenvoudig is. Wanneer 96494 coulombs door de cel zijn gestroomd, is van de Cdpool 1 gramaequivalent verdwenen, terwijl 1 gramaequivalent Cd in het 12.5 gew. % amalgaam is opgelost. Het geheele effect komt dus neer op de differentieële volumeverandering, die optreedt, wanneer 1 gramaequivalent Cd in een onbegrensde hoeveelheid Cd amalgaam (12.5 gew. %) oplost. Deze kan in dit geval gemakkelijk bepaald worden, aangezien de samenstelling van het amalgaam zoodanig is, dat het een tweefasensysteem vormt, zoodat in dit gebied het specifiek volume eene lineaire functie is der samenstelling, omdat bij verandering der samenstelling van het geheel slechts de *hoeveelheid* van beide fasen verandert, maar niet de concentratie van een der deelen.

Ook in een dilatometerelement bepaalde men de volumeverandering direct; een tot op 2‰ overeenstemmende waarde werd langs beide wegen gevonden.

De bepaling van den drukcoëfficiënt der E.K. leverde het cijfer

$1.95 \times 10^{-6} \frac{\text{volt}}{\text{atm.}}$; terwijl uit de volumeverandering was berekend

$1.74 \times 10^{-6} \frac{\text{volt}}{\text{atm.}}$

Deze overeenstemming kan een zeer goede worden genoemd, ook al in verband daarmede, dat voor $\frac{de}{dp}$ de gemiddelde waarde is genomen van de cijfers geldig voor de drukintervallen van 250 atmosferen tusschen 0 en 1000 atm.

Op geheel overeenkomstige wijze bestudeerden zij den invloed van den druk op de E.K. van het Weston- en Clark-normaalelement. In beide gevallen is het mechanisme der reactie veel gecompliceerder dan in het zoeven beschrevene.

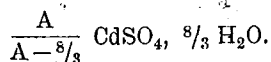
Bij het Weston-element geschiedt bij stroomdoorgang van 96494 coulombs:

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 67, 1 (1909). L. R. SINNIGE, Diss. Utrecht 1909.

1°. 1 gramaequivalent Cd wordt aan het Cd amalgaam (12.5 gew. %) onttrokken;

2°. de reactie $\text{Cd} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 = \text{CdSO}_4 + 2 \text{Hg}$ speelt zich af;

3°. terzelfdertijd eveneens de reactie $\text{CdSO}_4 + \frac{8/3}{A - 8/3} \text{CdSO}_4, \text{AH}_2\text{O} =$



Hierin stelt $\text{CdSO}_4, \text{AH}_2\text{O}$ de samenstelling der verzadigde oplossing voor.

Ook deze is echter een functie van den druk, welke afhankelijkheid dus tevens moest worden bestudeerd, evenals de invloed hiervan op de volumeverandering bij verschillenden druk. In verband met de zeer geringe oplosbaarheidsverandering met den druk bleek deze volumeverandering vrijwel constant te zijn. De met behulp hiervan berekende drukcoëfficiënt der E.K. stemde zoowel voor het Weston alsmede voor het Clark-element goed met de direct bepaalde overeen.

Op overeenkomstige wijze zijn een aantal andere galvanische combinaties onderzocht. 1) Het zijn de volgende cellen:

1°. Pb amalgaam 30 gew. % — verzadigde PbCl_2 oplossing — $\text{HgCl} - \text{Hg}$.

2°. Pb amalgaam 30 gew. % — verz. PbCl_2 oplossing — Pb.

3°. Pb amalgaam 1 gew. % — verz. PbCl_2 oplossing — $\text{HgCl} - \text{Hg}$.

4°. Pb amalgaam 30 gew. % — verz. PbCl_2 oplossing — Pb amalgaam 1 gew. %.

In het derde geval was het Pb amalgaam homogeen, maar toch kon, in verband met den zeer verdunnen toestand van dit amalgaam, het soortelijk volume nog als lineair afhankelijk van de concentratie worden beschouwd.

Het 4° element kan als een combinatie van 1° en 3°, tegen elkaar geschakeld, worden opgevat. Volumeverandering en drukcoëfficiënt kunnen dus ook als verschillen van de bij 1° en 3° berekende en gevonden effecten worden opgemaakt. In al deze gevallen was de overeenstemming tusschen berekening en experiment eene goede.

Eenige minder eenvoudige gevallen zijn eveneens met succes ter hand genomen. Het zijn de elementen:

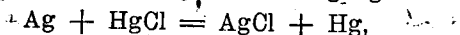
1°. $\text{Ag} - \text{AgCl} - \frac{1}{10} \text{ n. KCl-oplossing} - \text{HgCl} - \text{Hg}$.

2°. Zn amalgaam 7 gew. % — ZnCl_2 oplossing — $\text{HgCl} - \text{Hg}$ (verschillende concentraties der oplossing).

3°. Zn amalgaam 7 gew. % — ZnCl_2 oplossing 65.59 gew. % — $\text{HgCl} - \text{Hg}$.

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 78, 299 (1911), 86, 113 (1913). G. TIMOFEEV, Diss. Charkow, 1913.

In het eerste geval speelt zich bij stroomdoorgang alleen de reactie af:



zoodat de volumeverandering gevonden kan worden uit de moleculair-volumina dezer vier stoffen.

Bij de 2° combinatie bleek de overeenstemming fraaier te zijn, bij die cel, in welke de concentratie der $ZnCl_2$ -oplossing grooter was. Dit hangt samen met de grootere nauwkeurigheid, waarmede de volumeverandering, die het in oplossing gaan van gevormd $ZnCl_2$ in de oplossing begeleidt, kan worden berekend, naarmate de oplossing geconcentreerder is. Langs een omweg kan men deze moeilijkheid vermijden; men bepaalt dan eerst den drukcoëfficiënt langs experimenteelen weg van eene combinatie, overeenkomende met die onder 2° genoemd, maar bij welke $- AgCl - Ag$ door $- HgCl - Hg$ is vervangen. Uit den gemeten drukcoëfficiënt volgt de voor deze cel geldende waarde van Δv . Trekt men hiervan af de direct bepaalde volumeveranderingen, dan blijft de gezochte volumeverandering, die den overgang van gevormd $ZnCl_2$ in weinig geconcentreerde oplossing begeleidt, over. Deze waarde gebruikt men dan voor de berekening van de Δv bij de cel onder 2° genoemd (bij weinig geconcentreerde $ZnCl_2$ -oplossing). De overeenstemming werd nu veel beter bevonden, waaruit bleek, dat werkelijk de reden der afwijking in dit, moeilijk direct te bepalen, deel van Δv school. Het laatstgenoemde element bleek bij stroomdoorgang een uiterst geringe volumeverandering te vertoonen, in verband waarmede dan ook de E.K. practisch van den druk onafhankelijk werd gevonden:

Bij al deze elementen is stilzwijgend aangenomen, dat ook onder druk de hoeveelheid stof, die een stroomdoorgang van 96494 coulombs begeleidt, dezelfde is als bij 1 atmosfeer, m. a. w. dat de lading van een ion onafhankelijk van den druk is.

Een onderzoek, ter controle dezer onderstelling door ERNST COHEN ¹⁾ uitgevoerd, toonde dat in het geval van het zilver, bij electrolyse van een $AgNO_3$ -oplossing, door een bepaalden stroom evenveel zilver bij atmosferischen druk als bij verschillende hooge drukkingen, tot 1500 atmosferen toe, werd afgescheiden, welk resultaat kon worden geconstateerd met eene nauwkeurigheid van 1 : 17000. De gelijkheid van massatransport werd zeer scherp beoordeeld, door, onder speciale voorzorgen, een stroom door drie achter elkaar geschakelde coulometers te laten openen, van welke de middelste in de bom onder hoogen druk, de overige in de vrije atmosfeer waren opgesteld.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 84, 83 (1913).

Ingeval echter in eene oplossing een metaal door complexvorming met verschillende ladingen voorkomt, zooals bij het antimoon het geval is, kan men verwachten, dat onder druk de verhouding dezer ionenconcentraties eene andere wordt, afhankelijk van de daarmede gepaard gaande volumeveranderingen, evenals dit door temperatuur- of concentratieverandering geschiedt. Dan zal ook onder hooger en druk door denzelfden stroom een andere hoeveelheid metaal worden afgezonderd dan bij gewonen druk.

De invloed van druk op het evenwicht.

Het overgangspunt.¹⁾ van $\text{ZnSO}_4, 7 \text{H}_2\text{O} = \text{ZnSO}_4, 6 \text{H}_2\text{O}$.

Door gebruik te maken van een z.g. overgangselement van de 4^{de} soort kan men het overgangspunt bepalen; ERNST COHEN, KATSUJI INOUE en C. EUWEN breidden deze metingen ook uit tot hooger drukken, en vonden zoo het overgangspunt geldende voor die drukken.

Het overgangselement (4^{de} soort) was aldus samengesteld:

Zn amalgaam 10 gew. % — verzadigde oplossing $\text{ZnSO}_4, 7 \text{H}_2\text{O}$ met vaste fase — Hg_2SO_4 — Hg *beneden* het overgangspunt, en dezelfde combinatie met echter verz. opl. $\text{ZnSO}_4, 6 \text{H}_2\text{O}$ met vaste fase *boven* het overgangspunt.

Bepaalt men van beide elementen de E. K. als functie van de temperatuur, dan vindt men door gelijkstelling van de E.K. (bij het overgangspunt), de temperatuur van het overgangspunt, bij den druk, voor welken die temperatuurformules gelden.

Men vond bij 1500 atmosfeeren voor het overgangspunt $T = 42^\circ.63 \text{ C.}$, terwijl bij 1 atm. $38^\circ.12 \text{ C.}$ was bepaald.

Men kan hetzelfde doel ook bereiken door gebruik te maken van een overgangselement van de 3^{de} soort, aldus samengesteld:

Zn amalgaam 10 gew. % — $\text{ZnSO}_4, 7 \text{H}_2\text{O}$ met verz. opl. — Hg_2SO_4 — Hg, geschakeld tegen Zn amalgaam 10 gew. % — $\text{ZnSO}_4, 6 \text{H}_2\text{O}$ met verz. opl. — Hg_2SO_4 — Hg.

Beneden het overgangspunt is dus de bovenste combinatie stabiel, er boven de onderste. Het bleek mogelijk, deze elementen, mits met zorg bereid, onbegrensd lang in metastabielen toestand te houden.

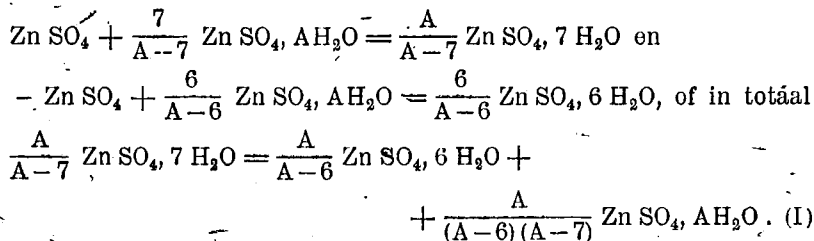
Bij het overgangspunt worden de concentraties der beide verzadigde oplossingen gelijk en daarmede de E. K. gelijk nul. Uit een reeks metingen bij verschillende temperatuur en constanten druk kan men gemakkelijk door interpolatie (eventueel geringe extrapolatie) de temperatuur bepalen, voor welke de E. K. gelijk 0 is.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 75, 1 (1910). C. EUWEN, Diss. Utrecht, 1910.

De waarden van het overgangspunt langs beide wegen gevonden stemden zeer fraai overeen.

Ook nu kan men door bepaling van de volumeverandering, die in de cel optreedt bij stroomdoorgang, den gevonden drukinvloed verifiëren.

Voor het overgangselement der derde soort is het reactiemechanisme de som van:



A is het aantal molen water, dat bij de overgangstemperatuur in de verzadigde oplossing naast 1 mol Zn SO_4 aanwezig zijn.

ERNST COHEN en KATSUJI INOUE ¹⁾ bepaalden de volumeverandering in een pycnometer in zijn geheel door een bepaalde hoeveelheid $\text{Zn SO}_4, 7 \text{H}_2\text{O}$ zich om te laten zetten en bij de overgangstemperatuur de volumeverandering te bepalen.

Eveneens controleerden zij de gevonden verandering van de overgangstemperatuur met den druk met behulp van de vergelijking van CLAPEYRON:

$$T \frac{dp}{dt} = \frac{Q}{\Delta v},$$

welke dan betrekking heeft op de omzetting (I).

Q, de omzettingswarmte, kan men uit de bepalingen van THOMSEN afleiden, of langs electrischen weg bepalen. Men vindt n.m.l. voor Q, door op beide deelen van het compressie-overgangselement de vergelijking van GIBBS-HELMHOLTZ toe te passen:

$$Q = T_0 \left(\frac{dE_1}{dT} - \frac{dE_2}{dT} \right)$$

Uit de metingen van JAEGER, die betrekking hebben op de E.K. van elk der elementen afzonderlijk als functie van den druk volgt een waarde van Q, die, in de vergelijking van CLAPEYRON gesubstitueerd, voor $\frac{dp}{dt}$ de waarde.

$$0.0035 \frac{\text{graad}}{\text{atm.}}$$

levert.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 75, 219 (1910). C. EUWEN, Diss. Utrecht, 1910.

Q, uit de waarden van THOMSEN berekend, levert voor $\frac{dp}{dt}$

$$0.0032 \frac{\text{graad}}{\text{atm.}}$$

terwijl experimenteel 0.0036 voor die verschuiving der evenwichts-temperatuur met den druk was gevonden.

Ten slotte zijn nog een aantal onderzoekingen gedaan over den invloed van druk op de oplosbaarheid.¹⁾ Niet alleen maakte men hierbij gebruik van een directe methode, maar eveneens werd een elektrische methode uitgewerkt.

De eerste methode volgende, maakten ERNST COHEN en L. R. SINNIGE gebruik van een klein, kunstig apparaatje, dat in de bom kon worden geplaatst. Het bestond uit een fleschje, in hetwelk een zakje, gevuld met het te onderzoeken zout, door een klein electromagnetisch schud-apparaat op en neer kon worden bewogen. Het bleek mogelijk na het aflaten van den druk, bij snel werken, de concentratie der oplossing te bepalen, die onder druk in evenwicht was met de vaste stof.

In het geval van het $\text{CdSO}_4, \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ veranderde de oplosbaarheid van 76.8 gram zout per 100 gr. oplosmiddel (water) bij 1 atm. tot 78.8 gr. bij 1000 atm.; bij $\text{ZnSO}_4, 7 \text{H}_2\text{O}$ van 57.95 bij 1 atm. tot 57.55 bij 1000 atm.

Langs electrischen weg kwamen zij op de volgende wijze tot de kennis van den drukcoëfficiënt der oplosbaarheid.²⁾ Algemeen geldt:

$$\frac{dE}{dp} = \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_c + \left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_p \frac{dc}{dp}$$

waarin E de E. K. eener galvanische combinatie, p den druk en c de concentratie van den electrolyt voorstelt, die bij het proces een rol speelt. Uit deze vergelijking volgt:

$$\frac{dc}{dp} = \frac{\frac{dE}{dp} - \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_c}{\left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_p}$$

De termen in den teller zijn de drukcoëfficiënten der E. K. van cellen, die wel resp. niet een concentratieverandering der aanwezige oplossing ondergaan; m.a.w. cellen met en zonder „Bodenkörper”; in de onderstelling, dat in laatstgenoemde cellen, wanneer druk een oplosbaarheidsvermindering tengevolge heeft, de oververzadiging blijft bestaan onder druk. De noemer bevat de verandering van de E. K. van

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 67, 482 (1909). L. R. SINNIGE, Diss. Utrecht, 1909.

2) Ibid. 69, 102 (1909). L. R. SINNIGE, Diss. Utrecht, 1909.

een cel bij constanten druk als functie van de concentratie, en wel berekend voor de verzadigingsconcentratie.

Voor $\text{CdSO}_4, \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ was de overeenstemming zeer goed, bij $\text{ZnSO}_4, 7 \text{H}_2\text{O}$ minder, hetgeen echter bij de zoo geringe verandering der oplosbaarheid met den druk verwondering niet behoeft te baren.

Langs directen weg is tevens door ERNST COHEN en C. EUWEN¹⁾ de drukinvloed op de oplosbaarheid van NaCl en manniet bepaald. De oplosbaarheid veranderde in het eerste geval van 35.90–37.36 tusschen 1 en 1500 atmosferen, bij het manniet van 20.66 tot 21.64, alles uitgedrukt in grammen per 100 gram oplosmiddel.

Algemeen is het mogelijk den gevonden drukcoëfficiënt der oplosbaarheid te controleeren met behulp van de vergelijking van BRAUN, een speciaal geval van die van CLAPEYRON:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial p}\right)_t : \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_p = \frac{-T \Delta v}{Q}$$

Daartoe is dus noodig de bepaling van den temperatuurcoëfficiënt der oplosbaarheid, de fictieve oploswarmte en de fictieve volumeverandering bij het oplossingsproces. Voor niet een der bestudeerde zouten waren beide laatstgenoemde waarden ook maar bij benadering bekend.

Tevens maakt ook de geringe waarde van den drukcoëfficiënt, met als gevolg groote relatieve fout in de uitkomst, de kans op het vinden van overeenstemming met de berekende waarde gering, ook al omdat de fictieve volumeverandering en -oploswarmte niet direct, maar door min of meer verre extrapolaties moeten worden bepaald.

Een grootere drukcoëfficiënt was wellicht te verwachten bij oplossingen van organische stoffen in organische oplosmiddelen, in verband met een grootere fictieve volumeverandering bij dergelijke stelsels, welke samenhangt met laag smeltpunt, groote smeltvolumeverandering, afwezigheid van electrolytische dissociatie en normaal gedrag der componenten. Deze verwachting vonden ERNST COHEN en A. L. TH. MOESVELD²⁾ bevestigd voor het stelsel *m*-dinitrobenzol–aethylacetaat; hier werd tusschen 0 en 480 atmosferen een oplosbaarheidsvermindering gevonden van 52.54–41.98 (uitgedrukt in grammen per 100 gram oplosmiddel).

De meting kan niet als bij bovengenoemde zouten worden uitgevoerd, door de zeer snelle evenwichtsverschuiving na het aflaten van den

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 75, 257 (1910). C. EUWEN, Diss. Utrecht, 1910.

²⁾ Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 26, 134, 864 (1917), 1553 (1918). A. L. TH. MOESVELD, Diss. Utrecht, 1918.

druk. Een ander apparaat werd als compressieboom gebruikt, waarbij het mogelijk was de vloeistof onder druk door een hoogedruk-kraan te persen in analysepipetjes, zoodat tot het oogenblik van uittreden de oplossing onder druk verkeerde, en buiten het apparaat niet gelegenheid vond vaste stof op te nemen. Gevonden en berekende (met behulp van de betrekking van BRAUN) drukcoëfficiënt stemden binnen de waarschijnlijke fouten der metingen ($< 1/2\%$) met elkaar overeen.

Verschillende studies, zooals over de verschuiving der grenzen van het heterogene gebied bij de Cd amalgamen met den druk en de bepaling van de fictieve volumeverandering bij het oplossingsproces langs electrischen weg, zijn reeds gedeeltelijk ten einde gebracht, terwijl eerlang getracht zal worden verdere plannen te verwezenlijken.

Niettegenstaande het vele werk, dat reeds is verricht, is onze kennis van dit, experimenteel zoo moeilijk te betreden, terrein nog slechts fragmentarisch te noemen. Maar de onderzoekingen op piezochemisch gebied, hoewel door oorlogsomstandigheden bemoeilijkt, worden met kracht voortgezet, hetgeen de beste wijze is, om de leemten in onze kennis aan te vullen. Het terrein is zeer uitgebreid en veelzijdig, maar belooft bij systematisch onderzoek nog vele verrassende resultaten. Moge het ERNST COHEN en velen anderen onder zijne leiding vergund zijn door nauwgezet onderzoek en noesten arbeid ook in de piezochemie de Nederlandsche wetenschap een vooraanstaande plaats te doen innemen!

Utrecht, VAN 'T HOFF-Laboratorium.

BIBLIOGRAFIE ERNST COHEN

DOOR

H. R. KRUYT.

A. Boeken.

1. Het bepalen van overgangspunten langs elektrischen weg en de elektromotorische kracht bij scheikundige omzetting. Dissertatie; Amsterdam, 1893.
2. Studien zur chemischen Dynamik, nach J. H. VAN 'T HOFF's Etudes de Dynamique chimique bearbeitet; Amsterdam—Leipzig, 1896 (Engelsche uitgave, door TH. EWAN vertaald, is hetzelfde jaar verschenen).
3. Jacobus Henricus van 't Hoff; Leipzig, 1899. (Ook in het Nederlandsch verschenen in „Mannen van beteekenis”, 1900).
4. Voordrachten over physische scheikunde voor geneeskundigen, Amsterdam, 1901 (overgedrukt uit het Tijdschr. v. Geneesk.). (Duitsche uitgaven zijn in 1901 en 1907 te Leipzig verschenen, een Amerikaansche door M. H. FISCHER in 1903 te New-York).
5. Met P. VAN ROMBURGH: Vorlesungen über anorganische Chemie für Studierende der Medizin; Leipzig, 1906.
6. Das Lachgas, ein chemisch-kulturhistorische Studie; Leipzig, 1907.
7. Zinn, in ABEGGS Handbuch der anorganischen Chemie; Leipzig, 1909, Band II, Abt. 2, blz. 531—610.
8. Jacobus Henricus van 't Hoff. „Sein Leben und Wirken”; Leipzig, 1912.

Bovendien de redactie van: Jubelband der „Zeitschrift für physikalische Chemie” für J. H. van 't Hoff (1899); Festband der „Biochemische Zeitschrift”, H. J. Hamburger gewidmet zur Feier seiner vor 25 Jahren erfolgten Dokterpromotion (1908);

Voorts verzorgd: de 2^e en 3^e uitgaaf van CH. M. VAN DEVENTER's Physikalische Chemie für Anfänger (1901 en 1906); het nagelaten werk van J. H. VAN 'T HOFF: Die chemische Grundlehren nach Menge, Mass und Zeit. [Mit einem Vorwort van ERNST COHEN (1912)]; de herdrukken van J. H. VAN 'T HOFF's Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, ins besondere des Stassfurter Salzlagere (met H. PRECHT, 1912).

B. Verhandelingen.

1888.

1. Het vergrooten van fotografische negatieven. De Natuur 1888, afl. 5.

1889.

2. Het fotografeeren bij kunstlicht. De Natuur 1889, afl. 5.
3. Het fotografeeren van zwemmende visschen. Ibid. afl. 7 en La Nature 17, 51.
4. Over den vorm van vochtstralen. De Natuur 1889, afl. 10. Zie ook Revue Scientif. 44, 252 en Photograph. Wochenbl. 1889, 203.

1891—92.

5. De photographie in natuurlijke kleuren. Helios 1891.
6. Over het goudbad van E. BÜHLER voor chloorzilvergelatinepapier (twee mededeelingen). Ibid. 1891.
7. Het ontwikkelen van broomzilvergelatineplaten. Ibid. 1891; EDER's Jahrb. 1892, 6.
8. De photogrammetrie. Helios 1891.

1894.

9. Die Bestimmung von Umwandlungspunkten auf electrischem Wege und die E. M. K. bei chemischer Zersetzung. Zeitschr. f. physik. Chem. 14, 53.
10. Met CH. M. VAN DEVENTER: Ueber Salzbildung in alkoholischer Lösung. Ibid. 14, 124; Maandbl. v. Natuurw. 1894, 103.
11. Met G. BREDIG: Das Umwandlungselement und eine neue Art seiner Anwendung. Zeitschr. f. physik. Chem. 14, 535; Maandbl. v. Natuurw. 1894—95, 31.

1895.

12. Die Wirkung des Wasserstoffs auf Bromsilbergelatineplatten. Zeitschr. f. physik. Chem. 16, 450; Maandbl. v. Natuurw. 1894—95, 87.
13. Met J. H. VAN 'T HOFF en G. BREDIG: Zur Theorie der Umwandlungselementen ohne metastabile Phase. Zeitschr. f. physik. Chem. 16, 453.
14. Die Löslichkeit der Silberhalogensalze in verschiedenen Lösungsmitteln und ein dabei auftretendes Gleichgewicht I. Ibid. 81, 61; Maandbl. v. Natuurw. 1895—96, 31.
15. De vermeende invloed der gelatine op de dubbele omzetting der zouten. Helios 1895; EDER's Jahrbuch 1895, 103.
16. Een nieuw soort stralen. Vragen van den Dag 1895.

1454

1896.

17. Ueber den Verlauf chemischer Reaktionen in Gasen, Zeitschr. f. physik. Chem. **20**, 303.

1897.

18. Zur Erklärung der Abweichungen des Reaktionverlaufes in Lösungen. Zeitschr. f. physik. Chem. **23**, 442; Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **6**, 49; Maandbl. v. Natuurw. 1897, 47.
19. Een interessant geval van photochemisch gerechtelijk onderzoek. — Maandbl. v. Natuurw. 1897, 70.
20. Experimentaluntersuchung über die Dissociation gelöster Körper in Alkohol-Wassergemischen. (Bekroonde Prijsvraag Bataafsche Genootschap Rotterdam). Zeitschr. f. physik. Chem. **25**, 1 (1898).

1898.

21. Ueber eine neue (vierte) Art Umwandlungselemente. Zeitschr. f. physik. Chem. **25**, 300; Maandbl. v. Natuurw. 1898, 17.
22. Studien über den Einfluss des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit gasförmiger Systeme. Zeitschr. f. physik. Chem. **25**, 483; Maandbl. v. Natuurw. 1897, 190.
23. Met PH. A. KOHNSTAMM: Physisch-chemische Studien over het normaalelement van Weston. De Ingenieur 1898, No. 7; Zeitschr. f. Electrochem. **4**, 542; Wied. Ann. N.F. **65**, 344.
24. Over de inversiesnelheid in alcohol-watmengsels. Maandbl. v. Natuurw. 1898, 113; Zeitschr. f. physik. Chem. **28**, 145 (1899).
25. Ueber elektrische Reaktionsgeschwindigkeit. Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 85; Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **7**, 400.

1899.

26. Onderzoekingen over den binnenweerstand der normaalelementen. De Ingenieur 1899, No. 17; Zeitschr. f. physik. Chem. **28**, 723.
27. De toepassing der physische scheikunde in de medische wetenschappen. Versl. Prov. Utr. Gen. v. K. en W. 6 Juni.
28. Met C. VAN EIJK: Physikalisch-chemische Studien am Zinn I. Zeitschr. f. physik. Chem. **30**, 601; Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **8**. 36 (I) en 102 (II).
29. Eine neue Art Umwandlungselemente (sechste Art). Zeitschr. f. physik. Chem. **30**, 623; Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **8**, 106.
30. Eine neue Methode zur Bestimmung von Umwandlungstemperaturen. Anwendung auf das Studiums des Daniëllschen Kette. Zeitschr. f. physik. Chem. **31**, 164.

31. Over elektrische reaktiesnelheid II (zie 25). Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 7, 490.
32. Met C. VAN EYK: De enantiotropie van het tin II (zie No. 28).
33. De enantiotropie van het tin III. Ibid. 8, 282; Zeitschr. f. physik. Chem. 33, 571 (1900), als „zweite Mitteilung”.
34. De vermeende identiteit van rood en geel kwikoxyde I. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 8, 287; Zeitschr. f. physik. Chem. 34, 69 (1900).

1900.

35. Zur Thermodynamik der Normalelemente I. Zeitschr. f. physik. Chem. 34, 62; Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 8, 719.
36. Theorie der Umwandlungselemente dritter Art. I. Zeitschr. f. physik. Chem. 34, 179; Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 8, 361.
37. Zur Thermodynamik der Normalelemente II. Zeitschr. f. physik. Chem. 34, 612; Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 9, 36.
38. Die Metastabilität des Weston-Kadmiumnormalelements und dessen Unbrauchbarkeit als Normalelement. Zeitschr. f. physik. Chem. 34, 621; Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 9, 125.
39. E. M. Kraft des Weston-elementes. Bemerkung zu einer Arbeit des Herrn W. MAREK. Ann. de Physik [4] 2, 863.
40. De vermeende identiteit van rood en geel kwikoxyde II. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 8, 468.
41. De enantiotropie van het tin IV. Ibid. 8, 539. Zeitschr. f. physik. Chem. 35, 588 als „dritte Mitteilung”.
42. Ueber die Umwandlungserscheinungen beim Zinn. Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 207.
43. Studien over inversie. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 8, 728; Zeitschr. f. physik. Chem. 37, 69 (1901).
44. Met H. RAKEN: De oplosbaarheid van koolzure kalk in zeewater. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 9, 28.
45. De enantiotropie van het tin V. Ibid. 9, 38. Zeitschr. f. physik. Chem. zie No. 41.
46. Thermodynamica der Normalelementen III. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 9, 116.
47. De experimenteele bepaling der fiktieve oploswarmte. Ibid. 9, 285.
48. Het Weston-kadmiumelement. Ibid. 9, 363.

1901.

49. Voordrachten over physische scheikunde voor geneeskundigen.

- Ned. Tijdschr. v. Geneesk. 1901, 57, 110, 170, 235, 287, 366, 416, 468, 534, 539, 637, 706, 771, 840, 882, 996, 1052, 1106 en 1166.
50. Met A. W. VISSER: Ueber die Bestimmung der Arbeit, welche die Verwandschaft leisten kann. Arch. Néerl. Jubelband für Lorentz, 295; Zeitschr. f. physik. Chem. **36**, 517.
51. Over de oorzaken der vertering van kondensorpijpen en roodkopèren zeewaterleidingen aan boord van stoomschepen. De Ingenieur 1901, No. 11; Proc. Inst. of Naval Architects, 21 Mrt. 1902; Engineering **73**, 558 (1902); The Shipping World, 11 Juni 1902.
52. De enantiotropie van tin VI. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **9**, 435; Zeitschr. f. physik. Chem. **36**, 513 als „vierte Mitteilung“.
53. Met E. H. BÜCHNER: De oplosbaarheidsregel van Etard. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **9**, 560.
54. Uiterstén op het gebied der algemeene of physische chemie. Rede bij de aanvaarding van het ambt van buitengewoon hoogleeraar aan de Universiteit van Amsterdam (Amsterdam, H. W. J. BECHT).

1902.

55. De enantiotropie van het tin VII. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. **10**, 438; Zeitschr. f. physik. Chem. **48**, 243 (1904) als „V“.
56. (nach Versuchen von Herrn Dr. H. C. BIJL) Ueber Normalelemente. Zeitschr. f. Elektrochem. **8**, 643.
57. Die Thermochemie. Chem. Zeitschr. **1**, 7.
58. Die Fortschritte der Thermochemie im 3. und 4. Vierteljahr 1901. Ibid.-1. 348.
59. Rumor in Casa. Rede gehouden bij de aanvaarding van het hoogleeraarsambt aan de Universiteit van Utrecht (Utrecht, C. H. E. BREYER).

1903.

60. Met C. A. LOBRY DE BRUYN: Het geleidingsvermogen van hydrazine en van daarin opgeloste stoffen. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **11**, 621.
61. Met TH. STRENGERS: Over het atoomgewicht van antimoon. Ibid. **11**, 632.
62. Met J. W. COMMELIN: Die elektromotorische Kraft der Daniellschen Ketten. Zeitschr. f. Elektrochem. **9**, 431; Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **11**, 771.
63. Die Thermochemie im Jahre 1902 bis mitte 1903. Chem. Zeitschr. **2**, 727.

64. Openingswoord, uitgesproken op de algemeene vergadering der Nederlandsche Chemische Vereeniging te Utrecht op 4 Juli 1903. Chem. Weekbl. 1, 1. —
65. Chemiatrische wanbegrippen. Ibid. 1, 65.

1904.

66. Met W. E. RINGER: Physikalisch-chemische Studien am sogenannten explosiven Antimon. Erste Mitteilung. Zeitschr. f. physik. Chem. 47, 1.
67. Met E. COLLINS en TH. STRENGERS: Physikalisch-chemische Studien am sogenannten explosiven Antimon. Zweite Mitteilung. Ibid. 50, 291.
68. Met E. GOLDSCHMIDT: Physikalisch-chemische Studien am Zinn. VI, Ibid. 50, 225; Chem. Weekbl. 1, 437.
69. Allotropien. Rede uitgesproken ter gelegenheid der inwijding van het van 't Hoff-laboratorium (Utrecht, C. H. E. BREYER); Chem. Weekbl. 1, 481.
70. Das van 't Hoff-Laboratorium der Reichs-Universität zu Utrecht. Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 474.
71. Die Promotion von Prof. van 't Hoff und die Einweihungsfeier des van 't Hoff-Laboratorium. Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 479; Propria Cures 15, 289.
72. Jaarverslag over de werkzaamheden der Ned. Chem. Vereeniging, uitgebracht op de Alg. Verg. van 16 Juli 1904 te Amsterdam. Chem. Weekbl. 1, 647.
73. Met S. HOOGWERFF en H. IJSSEL DE SCHEPPER: Rapport in zake Chemische Nijverheid. Tijdschr. Mij. v. Nijverheid. Oct.

1905.

74. Bijdrage tot de biographie van Robert Mayer. Chem. Weekbl. 2, 54; Chem. Zeitschr. 4, 113.
75. Met TH. STRENGERS: Een reactiekamer voor thermochemisch onderzoek. Chem. Weekbl. 2, 251.
76. De tinpest in Nederland. Ibid. 2, 450.
77. Met J. J. BLANKSMA: Cornelis Adriaan Lobry de Bruyn. Ibid. 1, 971; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 4827.
78. Een physisch-chemische caricatuur. Chem. Weekbl. 2, 97.
79. Temperatureinfluss auf die Entwicklungsgeschwindigkeit aminalischen Lebens. Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 620.
80. Feminisme en exacte wetenschap. Chem. Weekbl. 2, 349; Versl. Utr. Gen. v. K. en W, 6 Juni.

81. Het onderwijs in de chemie aan onze Hoogere Burgerscholen I. Chem. Weekbl. 2, 805.
82. Met TH. STRENGERS: Physikalisch-chemische Studien am sogenannten explosiven Antimon. Dritte Mitteilung. Zeitschr. f. physik. Chem. 52, 129.
83. Ueber das explosive Antimon. Zeitschr. f. Electrochem. 11, 787.
84. Een brief van Berzelius, Chem. Weekbl. 2, 763; Mitt. z. Geschichte der Med. und Naturw. 5, 223 (1906).

1906.

85. Osmose en osmotische druk Chem. Weekbl. 3, 290.
86. Het onderwijs in de chemie aan onze Hoogere Burgerschool II. Ibid. 3, 529.
87. Chemisch-historische aantekeningen I. Ibid. 3, 341.
88. Met J. W. VAN HETEREN: Physikalisch-chemische Untersuchungen über Silber und Gold. Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 589.

1907.

89. Dmitry Iwanowitch Mendelejeff. Deutsche Ill.-Zeitung. 21 Febr.
90. Met S. BIRNIE, P. C. KAZ, R. N. DE HAAS en A. VAN RAALTE: Rapport van de Commissie, door het Hoofdbestuur der „Vereeniging van leeraren aan inrichtingen van middelbaar onderwijs” benoemd, ten einde te onderzoeken, in hoeverre het onderwijs in de chemie aan de H.B.S. wijziging behoeft. Weekbl. v. Gymn. en Midd. Onderw. 3, no. 42; Chem. Weekbl. 4, 517.
91. Hendrik Willem Bakhuis Roozeboom. Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 94.
92. Met W. TOMBROCK: Die Bestimmung von Diffusionspotentialen. Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 612.
93. De explosive platinametalen. Hand. 11^e Vlaamsch Nat. en Gen. Congres. p. 54.
94. Bijdrage tot de historie van het lachgas. Ibid. p. 55.
95. Chemisch-historische aantekeningen II. Wie heeft de verbranding van een horlogeveer in zuurstofgas het eerst uitgevoerd? Chem. Weekbl. 4, 787; Janus, 1909.
96. Met F. D. CHATTAWAY en W. TOMBROCK: Zur Thermodynamik der Normalelemente III. Zeitschr. f. physik. Chem. 60, 706; De Ingenieur 1908, no. 19.

1908.

97. Met J. OLIE JR.: Physikalisch-chemische Studien über das sogenannte „amorphe Antimon“. Zeitschr. f. physik. Chem. **61**, 588.
98. Met J. OLIE JR.: Physikalisch-chemische Studien über das sogenannte „amorphe Wismut“. Ibid. **61**, 596.
99. Met TH. STRENGERS: Physikalisch-chemische Studien an den „explosiven Platinmetallen“. Ibid. **61**, 698.
100. Met J. OLIE JR.: Over de allotropieën van den phosphor. Chem. Weekbl. **5**, 221.
101. Hartog Jacob Hamburger, Festband Biochem. Zeitschr. H. J. Hamburger gewidmet, 1; Chem. Weekbl. **5**, 399.
102. Zur elektroanalytischen Bestimmung des Antimons. Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 301.
103. Met TH. STRENGERS: De dynamische opvatting van een omkeerbare reactie I. Chem. Weekbl. **5**, 594.
104. Physikalisch-chemische Studien am Zinn VII. Zeitschr. f. physik. Chem. **63**, 625.
105. Met J. W. COMMELIN: Osmotische Untersuchungen I. Zeitschr. f. physik. Chem. **64**, 1.
106. Tinpest en museumziekte. De Ingenieur 1908.
107. Met TH. STRENGERS: De dynamische opvatting eener omkeerbare chemische reactie II. Chem. Weekbl. **5**, 719.
108. Die Enthüllungsfeier des Bunsen-denkmals zu Heidelberg. Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 657.
109. Beitrag zur Biographie von Faraday. Beiträge aus der Geschichte der Chemie, herausg. van PAUL DIERGART, 602.
110. Neues über die Zinnpest: die Museumkrankheit. Chemiker-Zeitung 1041.

1909.

111. Met H. R. KRUYT: Die elektromotorische Kraft des Kadmium-normalelementes bei Nullgrad I. Zeitschr. f. physik. Chem. **65**, 359.
112. Met L. R. SINNIGE: Piezochemische Studien. Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 76.
113. Met W. TOMBROCK: Het elektromotorisch gedrag der zinkamalgamen. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, **18**, 17.
114. Chemisch-historische aantekeningen III. Bijdrage tot de geschiedenis der uitvinding van den luchtballon. Chem. Weekbl. **6**, 439; Janus 1909.
115. Met L. R. SINNIGE: Piezochemische Studien I. Der Einfluss des Druckes auf die Affinität. Zeitschr. f. physik. Chem. **67**, 1.

116. Met L. R. SINNIGE: Piezochemische Studien II. Der Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit. Zeitschr. f. physik. Chem. **67**, 482; Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 600.
117. Met L. R. SINNIGE: Piezochemische Studien III. Der Einfluss des Druckes auf die E.K. des Westonschen [und des Clarkschen] Normalelementes. Ibid: **67**, 513.
118. Met L. R. SINNIGE: Piezochemische Studien IV. Elektromotorische Bestimmung des Druckeinflusses auf die Löslichkeit. Ibid. **69**, 105; Transactions of the Faraday Society **5**, part 3 (1910).
119. Een nieuwe besmettelijke ziekte van het tin: de forceërziekte. Chem. Weekbl. **6**, 625.
120. Met KATSUJI INOUE: De metastabiliteit onzer metaalwereld. Chem. Weekbl. **6**, 881; Zeitschr. f. physik. Chem. **71**, 301 (1910).
121. Met J. OLIE JR.: De dynamische allotropie van den phosphor. Chem. Weekbl. **6**, 821; Zeitschr. f. physik. Chem. **71**, 1 (1910).
122. In memoriam G. Rosenthal (niet openbaar verschenen).
123. Met KATSUJI INOUE: Bijdrage tot de kennis der zinkamalgamen. Chem. Weekbl. **6**, 921; Zeitschr. f. physik. Chem. **71**, 625 (1910).
124. Met J. OLIE JR.: Het atoomvolume van allotrope modifikaties bij zeer lage temperaturen. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **18**, 377; Comm. Physical Laborat. Leiden No. 113; Zeitschr. f. physik. Chem. **71**, 385 (1910).
125. Physikalisch-chemische Studien am Zinn VIII. Zeitschr. f. physik. Chem. **68**, 214.
126. Bevreemding? Chem. Weekbl. **6**, 938.

1910.

127. Met J. F. KRÖNER: De allotropie van tellurium, eerste mededeeling. Chem. Weekbl. **7**, 57.
128. De Tables anuelles physico-chimiques. Chem. Weekbl. **7**, 61.
129. Met H. R. KRUYT: Thermodynamica der Normaalelementen IV. Chem. Weekbl. **7**, 69; Zeitschr. f. physik. Chem. **72**, 84.
130. Met KATSUJI INOUE: Het gedrag van den witten phosphorus bij lage temperaturen. Chem. Weekbl. **7**, 277; Zeitschr. f. physik. Chem. **72**, 411.
131. Met H. R. KRUYT: Een verbeterde vorm van het kadmiumelement. Chem. Weekbl. **7**, 171; Zeitschr. f. physik. Chem. **72**, 38.
132. De beteekenis eener akademische opleiding voor den a.s. docent bij het Middelbaar en Gymnasiaal onderwijs. Weekbl. voor Gymn. en M. O. **6**, 776.

133. Met KATSUJI INOUE: Een vermeende allotropie van het lood. Chem. Weekbl. 7, 454; als Mitteil. I: Zeitschr. f. physik. Chem. 74, 202.
134. Forceerziekte der metalen. Ingenieur.
135. Recherches physico-chimiques sur les maladies contagieuses des metaux. Revue générale des sciences 21, 323; Electrochem. Zeitschr. 17, 181.
136. Over den invloed van den druk op de oplosbaarheid. Versl. Utr. Gen. v. K. en W. 13 Juni.
137. Die Normalelemente. Zeitschr. f. Elektrochem. 16, 720; Physikal. Zeitschr. 11, 852; De Ingenieur 25, 787.
138. Een kwarteeuw moderne chemie. Chem. Weekbl. 7, 893; Zeitschr. f. Elektrochem. 16, 857; Umschau 14, 923.
139. Met KATSUJI INOUE en C. EUWEN: Piezochemische Studien V. Das Kompressions-umwandlungselement und seine Anwendung. Zeitschr. f. physik. Chem. 75, 1.
140. Met KATSUJI INOUE: Piezochemische Studien VI. Zur Thermodynamik der Kompressionsumwandlungselemente. Ibid. 75, 219.
141. Met KATSUJI INOUE en C. EUWEN: Piezochemische Studien VII. Der Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit II. Ibid. 75, 257.
142. Met P. J. H. VAN GINNEKEN: Die Zinkamalgame und das Clarksche Normalelement Ibid. 75, 437.
143. Der Leim in der Kulinöchemie. Gedenkboek J. M. van Bemmelèn, p. 447 (DE BÓER, Helder).
- 1911.
144. Thermodynamica der Normalelementen V. Chem. Weekbl. 8, 1.
145. Die Berechnung elektromotorischer Kräfte aus thermischen Grössen. Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 143; Chem. Weekbl. 8, 51.
146. Chemisch-historische aantekeningen IV: Wie heeft de verbranding van een horlogeveer in zuurstofgas het eerst uitgevoerd? Chem. Weekbl. 8, 87.
147. Jacobus Henricus v. 't Hoff, Alg. Handelsblad van 3 Maart.
148. " " " " , Leipziger Ill. Zeitung 136, 472.
149. " " " " ; Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 210.
150. " " " " , Chemiker Zeitung 35, 289.
151. " " " " , De Natuur 31. 97.
152. " " " " , De Ingenieur van 22 April.
153. Het levensboek van J. H. van 't Hoff. N. Rott. Cr. 18 Maart.
154. Robert Bunsen, zur hundertjährigen Wiederkehr seines Geburtstages. Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 209.

155. Honderd jaren in de moleculaire wereld (1811—1911). Hand. 13^e Nat. en Gen. Congres, 93; Chem. Weekbl. 8, 421; Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 485; (ook in Russische vertaling verschenen, door O. LENK in 1913).

156. The Allotropy of Metals. Trans. Faraday Soc. 7.

1912.

157. Zur Geschichte der chemischen Quacksalberei, Feestbundel Hector Treub (Leiden), 667.

158. Overdracht van het portretrelief van J. H. van 't Hoff aan H.H. Curatoren der Rijks-Universiteit te Utrecht op 24 Mei 1912 (Utrecht, J. VAN BOEKHOVEN).

159. Neues über die Forcierkrankheit. Chemik.-Zeit. 36, 605; Zeitschr. f. Elektrochem. 18, 616.

160. Het evenwicht tetragonaal tin \rightleftharpoons rhombisch tin. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 21, I, 752.

161. van 't Hoff in Amsterdam. Chemik. Zeit. 36, 665.

1913.

162. Der Einfluss hohes Druckes auf die Gültigkeit des ersten Faraday-schen Gesetzes. Zeitschr. f. Elektrochem. 19, 132; als Piezochemische Studien XI, Zeitschr. f. physik. Chem. 84, 83.

163. Met J. F. KRÖNER: Physikalisch-chemische Studien am Tellur I. Zeitschr. f. physik. Chem. 82, 587.

164. Met R. B. DE BOER: Piezochemische Studien IX. Ein Druckautomat für hohe Drucke. Ibid. 84, 32.

165. Met R. B. DE BOER: Piezochemische Studien X. Der Einfluss des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit in kondensierten Systemen I. Ibid. 84, 41.

166. Non vitae sed scholae docemus. Chem. Weekbl. 10, 571.

167. Met G. DE BRUIN: Een nieuw beginsel tot directe meting van den osmotischen druk. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 22, 157.

168. Met G. DE BRUIN: De invloed van den druk op de E.M.K. van den loodaccumulator. Ibid. 22, 159.

169. Met A. L. TH. MOESVELD: Een allotrope modifikatie van bismuth. Chem. Weekbl. 10, 656; Physikalisch-chemische Studien am Wismut I, Die Enantiotropie des Wismuts. Zeitschr. f. physik. Chem. 85, 419.

170. Met W. D. HELDERMAN: De allotropie van kadmium. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 16, 485; Zeitschr. f. physik. Chem. 87, 409 (1914).

171. Met W. D. HELDERMAN: De allotropie van zink I. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **22**, 532; Zeitschr. f. physik. Chem. **87**, 426.

1914.

172. Met W. D. HELDERMAN: De allotropie van koper I. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **22**, 627; Zeitschr. f. physik. Chem. **87**, 419.
173. De metastabiliteit onzer metaalwereld als gevolg van allotropie en hare beteekenis voor chemie, physica en techniek I. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **22**, 631; Zeitschr. f. physik. Chem. **87**, 431.
174. Met W. D. HELDERMAN: De metastabiliteit der metalen, langs galvanischen weg gevormd. Chem. Weekbl. **11**, 83.
175. Allotropie en elektromotorisch evenwicht. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **22**, 779.
176. Met W. D. HELDERMAN: De allotropie van kadmium II. Ibid. **22**, 194; Duitsch zie No. 184.
177. Met W. D. HELDERMAN: De allotropie van zink II. Ibid. **22**, 1301; Duitsch zie No. 185.
178. Met W. D. HELDERMAN: De allotropie van koper II. Ibid. **22**, 1299; Zeitschr. f. physik. Chem. **89**, 638 (1915).
179. Met W. D. HELDERMAN: De allotropie van kadmium III. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **23**, 60; Duitsch zie no. 184.
180. De mestabiliteit onzer metaalwereld als gevolg van allotropie en haar beteekenis voor de techniek. De Ingenieur 1914, No. 26.
181. Met W. D. HELDERMAN: Thermodynamica der normaalelementen VI. Chem. Weekbl. **11**, 740; Zeitschr. f. physik. Chem. **89**, 287 (1915).
182. De metastabiliteit onzer metaalwereld als gevolg van allotropie en haar beteekenis voor chemie, physica en techniek II; de warmtecapaciteit der metalen I. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **23**, 199; Zeitschr. f. physik. Chem. **89**, 489.
183. Chemisch-historische aantekeningen V: van 't Hoff's bezoek aan het slagveld van Sedan (1870). Chem. Weekbl. **11**, 870; Zeitschr. f. Elektrochemie **21**, 388 (1915).
184. Met W. D. HELDERMAN: De allotropie van kadmium IV; als mededeeling II: Zeitschr. f. physik. Chem. **89**, 493 (zie nos. 176 en 179).
185. Met W. D. HELDERMAN: De allotropie van zink III. Versl. Kon.

- Akad. v. Wetensch. Amsterdam **23**, 546; als meded. II Zeitschr. f. physik. Chem. **89**, 742 (1915) (zie no. 177).
186. Met J. G. VAN DEN BOSCH: De allotropie van antimonium I, Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **23**, 550; Zeitschr. f. physik. Chem. **89**, 757 (1915).
187. Met W. D. HELDERMAN: De allotropie van lood I. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **23**, 754 (zie ook no. 191); als mededeeling II (vgl. no. 133): Zeitschr. f. physik. Chem. **89**, 733 (1915).
188. Met G. DE BRUIN: De metastabiliteit onzer metaalwereld als gevolg van allotropie en haar beteekenis voor chemie, physica en techniek III; Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **23**, 896; Zeitschr. f. physik. Chem. **89**, 748 (1915).

1915.

189. Met G. DE BRUIN: De metastabiliteit van natrium. Chem. Weekbl. **12**, 92.
190. Met W. D. HELDERMAN: De allotropie van kadmium V. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **23**, 1015; als mededeeling III Zeitschr. f. physik. Chem. **89**, 728.
191. Met W. D. HELDERMAN: Aanteekening bij onze verhandeling over de allotropie van lood I. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **23**, 1019.
192. Met S. WOLFF: De allotropie van kalium I. Ibid. **23**, 1100.
193. Met W. D. HELDERMAN: De metastabiliteit onzer metaalwereld als gevolg van allotropie en hare beteekenis voor chemie, physica en techniek IV. Ibid. **23**, 1220.
194. De allotropie van bismuth II. Ibid. **23**, 1224.
195. Met H. F. G. KAISER: Piezochemische Studien XIII, Der Einfluss des Drucks auf die Reaktionsgeschwindigkeit in kondensierten Systemen II. Zeitschr. f. physik. Chem. **89**, 338.
196. Wilhelm Pfeffer und die physikalische Chemie. Die Naturwissenschaften **3**, 118.
197. Ter herinnering aan J. H. van 't Hoff. „N. Rott. Crt.” 17 April.
198. Met S. WOLFF: De allotropie van natrium I. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **23**, 1387.
199. The Influence of Allotropy on the Metastability of Metals and its Bearing on Chemistry, Physics and Technics. A contribution to a general discussion on the hardening of metals. Trans. Faraday Society **10** (2), May.

200. Met-W. D. HELDERMAN: Thermodynamica der normaalelementen VII. De thermodynamica van het normaalelement van Weston. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **24**, 191.
201. De metastabiliteit der elementen en verbindingen als gevolg van enantiotropie en monotropie en haar beteekenis voor chemie, physica en techniek I. Ibid. **24**, 886.

1916.

202. De metastabiliteit van elementen en verbindingen als gevolg van enantiotropie of monotropie en haar beteekenis voor chemie, physica en techniek II. Ibid. **24**, 1001.
203. Idem III. Ibid. **24**, 1374.
204. „Pia Vota”. Diesrede van den rector-magnificus (Utrecht, van BOEKHOVEN). Jaarboek der R. Univ. Utrecht 1915--16, p. 163.
205. Toespraak van den rector-magnificus bij de promotie honoris causa van Johan Wagenaar. Jaarboek der R. Univ. Utrecht 1915--16, p. 273.
206. Met R. T. A. MEES: De thermodynamica der Normaalelementen VIII. Het kalomel-normaalelement van Lipscomb en Hulett. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **24**, 1810.
207. Met C. W. G. HETTERSCHIJ: De oplosbaarheidskromme van zinksulfaat. Ibid. **24**, 1807.
208. Dingen en menschen, rectoraats-overdracht rede van den rector-magnificus. (Utrecht, J. VAN DRUTEN). Jaarboek der R. Univ. Utrecht 1915--16, p. 293.
209. Toespraak bij de uitreiking der 'Bakhuis' Roozeboom-medaille aan F. A. H. SCHREINEMAKERS. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **25**, 620.

1917.

210. Met H. R. BRUINS en B. J. C. VAN DER MEER: Thermodynamica der Normaalelementen IX. Het kalomel-normaalelement van Lipscomb en Hulett II. Ibid. **25**, 739.
211. Met H. R. BRUINS: De metastabiliteit der elementen en verbindingen als gevolg van enantiotropie of monotropie en hare beteekenis voor chemie, physica en techniek IV. Ibid. **25**, 743.
212. Met H. R. BRUINS: Experimenteele bepaling der fiktieve oploswarmte II (zie No. 47). Ibid. **25**, 1046. Duitsch zie No. 213.
213. Idem III. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **25**, 1277; (zonder mededeelingsno.) Zeitschr. f. physik. Chem. **93**, 43 (zie No. 212).

214. Quo Vadimus? Chem. Weekbl. 14; 488. „De toekomst der maatschappij” (Amsterdam), p. 299.
215. Met A. M. VALETON: Piezochemische Studien XIV. Der Einfluss des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit in kondensierten Systemen. III. Zeitschr. f. physik. Chem. 92, 433.
216. Studiereizen. Chem. Weekbl. 14, 657.
217. Een wetenschappelijk tijdschrift van de Nederlandsche Chemische Vereeniging. Ibid. 14, 406.
218. Met A. L. TH. MOESVELD: De invloed van druk op de oplosbaarheid van stoffen. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 26, 134.
219. Met H. R. BRUINS: De metastabiliteit onzer metaalwereld als gevolg van allotropie en hare beteekenis voor chemie, physica en techniek V. Ibid. 26, 581.
220. Met H. R. BRUINS: De thermodynamica der normaalelementen X. Het kalomel-normaalelement van Lipscomb en Hulett III. Ibid. 26, 586.
221. Met J. J. WOLTERS: De thermodynamica der normaalelementen XI. De temperatuurformule van het Weston-element en het minimum van oplosbaarheid van $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$. Ibid. 26, 795.
222. Met A. L. TH. MOESVELD: De invloed van druk op de oplosbaarheid van stoffen II. Bepaling der fiktieve volumeverandering bij het oplossingsproces. Ibid. 26, 864.
223. De allotropie van kadmium VI. Ibid. 26. 1075.
- 1918.**
224. Met A. L. TH. MOESVELD: De invloed van druk op de oplosbaarheid van stoffen III. De onderzoekingen van H. F. SILL. Ibid. 26, 1241.
225. Idem IV, Toetsing der Wet van Braun. Ibid. 26, 1553.
- C. Verhandelingen van anderen, onder zijn leiding te Utrecht bewerkt.**
1. R. O. HERZOG, Over de werking van emulsine. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 12, 486 (1903).
 2. P. A. BOORSMA, Eenige opmerkingen over kryoskopisch onderzoek van urine. Ned. Tijdschr. v. Geneesk. 1904, II, 966.
 3. W. J. VAN HETEREN, Over de vermeende allotropie van het goud. Chem. Weekbl. 2, 47 (1905).
 4. J. M. M. DORMAAR, Die elektrolytische Bestimmung des Antimons. Zeitschr. f. anorg. Chem. 53, 349 (1907).

5. B. C. P. JANSSEN, Qualitatieve centrifugaalanalyse. Chem. Weekbl. 5, 591 (1908).
6. G. TIMOFEJEV, Piezochemische Studien VIII, Der Einfluss des Druckes auf die Affinität II. Zeitschr. f. physik. Chem. 78, 299 (1911).
7. G. TIMOFEJEV, Piezochemische Studien XII, Der Einfluss des Drucks auf die Affinität III. Ibid. 86, 113 (1913). (No. 6 en 7 ook verschenen als dissertatie aan de Univ. te Charkow, 1913, en Trav. soc. physico-chim. Univ. Kharkoff 41 Suppl. fasc. 25.)
8. W. D. HELDERMAN: The Allotropy of Silver. Journ. Inst. of Metals 16, 84 (1916).

D. Dissertaties van doctorandi, wier promotor hij was.

1. E. COLLINS, Physisch-chemische studien over het explosive anti-moon (1903).
2. J. M. M. DORMAAR, Voorstudies tot de bepaling van het atoomgewicht van antimonium (1906).
3. TH. STRENGERS, De explosive platinametalen (1907).
4. J. W. CROMMELIN, Osmotische onderzoekingen (1908).
5. H. R. KRUYT, De dynamische allotropie der zwavel (1908).
6. L. R. SINNIGE, De invloed van den druk op de E. M. K. van reversibele omzettingen (1909).
7. P. J. H. VAN GINNEKEN, Studies over normaalelementen (1910).
8. C. EUWEN, Piezochemische onderzoekingen (1910).
9. J. F. KRÖNER, De dynamische allotropie van tellurium (1912).
10. W. SCHUT, Piezochemie der gecondenseerde systemen (1912).
11. R. B. DE BOER, De invloed van den druk op reactiesnelheid (1912).
12. H. F. G. KAISER, Piezodynamische onderzoekingen (1914).
13. A. M. VALETON, Piezodynamische studies over de inversie van rietsuiker (1914).
14. W. D. HELDERMAN, Thermodynamica van het Weston-normaal-element (1915).
15. R. T. ALTING MEES, Thermodynamica van het Clark-normaal-element (1916).
16. C. I. KRUISHEER, De specifieke warmte van zouten in verband met de thermodynamica der normaalelementen (1916).
17. A. L. TH. MOESVELD, Toetsing der wet van Braun (1918).

E. Medewerkschap in de redactie van:

Zeitschrift für physikalische Chemie, sinds 1908.

Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, 1896-1915.

Internationale Zeitschrift für Metallographie, sinds de oprichting.
 Journal de chimie physique, sinds de oprichting.
 Archiv für die Geschichte der Naturwissenschaften.
 Janus, sedert 1915.

F. Register op het werk van Ernst Cohen.

(de nummers hebben betrekking op de voorafgaande bibliografie).

Affiniteit. B 50.

(invloed druk op) B 115; C 6, 7; D 6.

Alkoholisch milieu B 10, 20, 24.

Allotropie (zie onder de verschillende elementen; voorts: B 69, 76,
 106, 124, 135, 155, 173, 174, 175, 180, 182, 188, 193, 199, 201,
 202, 203, 211, 219.

Anorgan. chemie (algemeen) A 5, 7.

Antimoon (atoomgew.) B 61; D 2.

" (explosief) B 66, 67, 82, 83; D 1.

" (amorf) B 97.

" (analyse) B 102; C 4; D 2.

" (allotropie voorts:) B 186.

Atoomvolume B 124.

Biographie van tijdgenooten:

Lobry de Bruyn B 77.

Bunsen B 108, 154.

Hamburger B 101.

van 't Hoff A 3, 8; B 71, 138, 147 tot 153, 158, 161, 197.

Mendelejeff B 89.

Pfeffer B 196.

Bakhuis Roozeboom B 91.

Rosenthal B 122.

Bismuth B 98, 169, 194.

Centrifugaal-analyse C 5.

Condensorpijpen (invloed zeewater) B 51.

Diffusiepotentiaal B 92.

Dynamische opvatting van omkeerbare reactie B 103, 107.

Elektrolytische dissociatie B 20, 60.

Faraday's 1^e wet B 162.

Forceerziekte B 119, 120, 134, 135, 159.

Fiktieve oploswarmte B 47, 212, 213.

Geneeskunde (resp. biologie, in verband met phys. chemie) A 4; B
 27, 49, 65, 79; C 2.

- Goud B 88; C 3.
- Historische geschriften A 6; B 74, 78, 80, 84, 87, 94, 95, 109, 114, 146, 183.
- Hydrazine B 60.
- van 't Hoff-laboratorium B 69, 70, 71.
- Kadmium B 170, 176, 179, 184, 190, 223.
- Kalium B 192.
- Kinetiek B 17, 18, 22, 24, 25, 31, 43, 165, 195, 215; C 1; D 11, 12, 13.
- Koolzure kalk B 44.—
- Koper B 172, 178.
- Kryoskopie C 2.
- Kwackzalverij B 157.
- Kwikoxyde B 34, 40.
- Lachgas A 6; B 94.
- Lijm B 143.
- Lood B 133, 187, 191.
- Metastabiliteit (algemeene beschouwingen):
- „ der metalen B 120, 173, 174, 180, 182, 188, 193, 199, 219.
- „ van elementen en verbindingen B 201, 202, 203, 211.
- Natrium B 189, 198.
- Normaalelementen B 23, 26, 35, 37, 38, 39, 46, 48, 56, 62, 96, 111, 116, 129, 131, 137, 142, 144, 145, 181, 200, 206, 210, 220, 221; D 6, 7, 14, 15, 16.
- Onderwijs B 81, 86, 90, 132.
- Oplosbaarheid B 14, 44, 207, 221.
- „ (regel van Etard) B 53.
- „ (invloed druk) B 116, 118, 136, 141, 218, 222, 224, 225; D 6, 8, 17.
- Osmose B 85, 105, 167; D 4.
- Overgangselementen A 1; B 9, 11, 13, 21, 25, 29, 30, 36, 40, 139, 140; D 8.
- Phosphor B 100, 121, 130.
- Photografie B 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 12, 14, 15, 19.
- Physische chemie (algemeen) A 2.
- Piezochemie B 112, 115, 116, 117, 118, 136, 139, 140, 141, 162, 164, 165, 168, 195, 215, 218, 222, 224, 225; C 6, 7; D 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 17.
- Platinametalen B 93, 99; D 3.
- Rapporten (Chem. Nijv.) B 73.
- „ (M. O.) B 90.

Redevoeringen (algemeene strekking) B 54, 59, 64, 69, 72, 138, 155,
158, 166, 204, 205, 208, 209, 214, 216.

Tellurium B 127, 163; D 9.

Thermochemie (overzichten) B 57, 58, 63.

Tijdschrift B 217.

Tin B 28, 32, 33, 41, 42, 45, 52, 55, 68, 76, 104, 106, 110, 119, 125, 160

X-stralen B 16.

Zilver B 88; C 8.

Zink B 171, 177, 185.

„ amalgaam B 113, 123, 142; D 7.

„ sulfaat B 207.

Zoutvorming B 10.

Zwavel D 5.

Boekaankondigingen.

VOLKMAR KOHLSCHÜTTER, Die Erscheinungsformen der Materie. Vorlesungen über Kolloidchemie. Uitg. B. G. TEUBNER, Leipzig-Berlijn; 1917; 355 blz.

Er is op het oogenblik een groot tekort aan kolloid-chemische leerboeken: FREUNDLICH, WO. OSTWALD en ZSYGMONTI zijn uitverkocht en de oorlogsomstandigheden schijnen herdrukken in den weg te staan. Dit boek vindt dus een vrije markt en zal dus wel in handen van velen komen. Eenerzijds is dat een voordeel: het mist het eenzijdig gespecialiseerde karakter, het tracht de kolloidchemie zoo veel mogelijk te plaatsen in het algemeen verband der natuurwetenschappen. Maar het heeft de défauts de ses qualités: het is zwaar op de hand, de student in de scheikunde zal er geheele hoofdstukken met bekende zaken in aantreffen, wie autodidactisch er de kolloidchemie door wil leeren kennen, zal zich af en toe geheel verwaald gevoelen. Doordat het algemeene zoozeer op den voorgrond is gesteld, worden allerlei takken der physische chemie besproken, zonder bekend ondersteld te worden. Daardoor gaat het betoog af en toe ver op zijwegen, waarbij intusschen nu en dan zeer interessante dingen naar voren gebracht worden. Niet altijd zijn die uitwijdingen geheel juist; vooral op het gebied der heterogene evenwichtslcer mist men af en toe phasentheoretische kennis: zoo vindt men op pag. 28-29 een eenzijdig morphologische beschouwing over oplossingen, waarvan de conclusies anders zouden zijn als energie- en volumeveranderingen in het oog gehouden waren. Zoo wordt op pag. 176 gesproken van een oplossing, waaruit het HCl door koken verwijderd kan worden, en op pag. 333-334 de perlietvorming uit martensiet zeer ongelukkig met de ontmenging van een water-benzolmengsel vergeleken.

Zoals gezegd, de waarde van het boek ligt in zijn algemeenheid, al leidt die hier en daar tot een scholastieke deductie. Het vormt in dat opzicht een tegenstelling tot een nuchter zakelijk boek als dat van ZSYGMONDI, zoodat een naast elkander bestudeeren van deze beide boeken tot een gunstig totaalresultaat zal voeren. Intusschen blijkt wel uit het uiteenlopend karakter van de kolloïdchemische leerboeken, in welk een animeerend stadium van ontwikkeling zich dit vak bevindt. H. R. K.

Die Bindung des atmosphärischen Stickstoffs in Natur und Technik von Dr. P. VÄGELER (Königsberg). FRIEDR. VIEWEG und Sohn, Braunschweig; Die Wissenschaft Band 26; 1908, 182 pp., Mk. 10.—.

Naast de eerste twintig bladzijden, gewijd aan de bespreking van de op de aarde aanwezige gebonden stikstof, waartoe als voornaamste bron buiten het planten- en dierenrijk het Chilisalpeter behoort, en een laatste twintig bladzijden over de binding der luchtstikstof in de techniek door middel van een elektrische vlamschijf en door middel van carbid, handelt het grootste gedeelte van het boek over de binding der luchtstikstof voornamelijk door bacteriënwerking, waarvan de in symbiose met leguminosen levende de meest bekende zijn, echter volstrekt niet de eenige.

Op het voor de voeding zoo gewichtige stikstofvraagstuk wordt een helder licht geworpen, waarbij echter tevens duidelijk wordt, hoe moeilijk het is er een goede oplossing voor te vinden. W. P. DE V.

Dr. J. L. HOORWEG, De natuurkunde in vogelvlucht. Derde, herziene druk. (Verzameling van technische onderwerpen, vragen en antwoorden uit en voor de practijk, bijeenvergaard uit het weekblad „Vraag en aanbod” door de redactie. Bundel I). Deventer. Æ. E. KLUWER, 1918, 188 pag., 31 fig., prijs f 1.50 + 5%.

De redactie van het bekende advertentieblad „Vraag en Aanbod” wordt wekelijks overstelpt met vragen over allerlei onderdeelen der techniek; en beantwoordt die in de antwoordenrubriek, zoo goed mogelijk. De veelzijdige stof, die in den loop der jaren ter behandeling kwam, is nu door de redactie vergaard en gezift, waardoor zij in staat was vier bundels „Verzameling van technische onderwerpen” uit te geven, die veel wetenswaardigs in gekondenseerden vorm bevatten, en veel vragen overbodig en herhalingen onnoodig maken.

De eerste bundel „De natuurkunde in vogelvlucht” beleeft thans den 3en druk en geeft in 38 titellooze hoofdstukjes op zeer bevattelijke wijze beschouwingen over verschillende fysische verschijnselen, vaak ook toegepast aan de practijk. Het lezenswaardige boekje is dus geenszins een leerboek, maar wijkt daarvan door de wijze van behandeling op verfrischende manier af, terwijl het toch, zonder wiskundige uiteenzettingen, aan leeken helder uitlegt, wat men dient te weten van traagheid, energie, molekulen, warmtebeweging, zwaartekracht, opwaartschen druk, opper-

vlaktespanning, osmose, lichtaether, spiegeling, lichtbreking, spectrum, condensatoren, elektrische golven, elektromagnetisme, telefoon, telegraaf, ionen, elektrolyse, wisselstroom, en tal van dingen meer.

Een inhoudsopgaaf of register zou wel makkelijk geweest zijn.

A. S. R.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Ter gelegenheid van zijn 25-jarig professoraat, heeft Prof. Dr. J. ROTGANS voor de aula der Universiteit van Amsterdam ten geschenke aangeboden een borstbeeld in brons van van 't Hoff, een kunstwerk van Toon DUPUIS.

Bij Kon. besl. van 16 October is, met ingang van 17 October, opnieuw benoemd voor een tijdvak van 5 jaren tot buitengewoon lid van den Octrooiraad Dr. K. H. M. VAN DER ZANDE te 's-Gravenhage.

Met ingang van 1 November is aan den Heer Th. P. L. PETIT, scheik. ing., te Delft, op zijn verzoek, eervol ontslag verleend als assistent voor de anorganische scheikunde aan de Technische Hoogeschool te Delft.

Met ingang van 1 November is, op zijn verzoek, eervol ontslag verleend aan Dr. A. KOREVAAR, scheik. ing., als assistent voor de scheikundige technologie aan de Technische Hoogeschool te Delft.

Voor het tijdvak van 1 November tot en met 31 Augustus 1919 is als zoodanig benoemd de Heer F. H. C. BARKHUYSEN te Delft.

Met ingang van 1 November is aan Dr. H. RAKEN RZN., te Dordrecht, op zijn verzoek, eervol ontslag verleend als tijdelijk leeraar aan de Rijkslandbouwwinterschool aldaar.

Het Bestuur van het Technologisch Gezelschap te Delft heeft zich als volgt samengesteld: F. L. F. DE VEYE, voorzitter; H. J. MEERKAMP VAN EMBDEN, 1^e secretaris; J. W. L. VAN LIGTEN, afgevaardigde naar de Centrale Commissie, ondervoorzitter; Mej. G. DE GROOT, 1^e penningmeesteresse; Mej. G. H. ROLL, 2^e secretaresse, 2^e penningmeesteresse.

Vraag en aanbod.

Chemische producten, enz. 1)

Te koop gevraagd 2):

afgewerkte olie †
boterzuur †
calciumnitraat †
carbon-black †

caseïne †
celluloseafvalloog †
ceresine †
cuprochloride †

1) Zie verder het register der producten, onzer chemische fabrieken in Chem. Jaarb. 1915-16 en ook de advertenties in deze aflevering en de vorige.

2) Bij aanbieding moet de herkomst van het artikel worden vermeld.

ferrisulfaat †
 harsolie †
 hoornmeel †
 joodcadmium †
 joodzuur †
 kaliumbichromaat †
 lithiumchloride †
 natriumbicarbonaat †
 natriumcyanide †
 natriumperboraat †
 oleïne †

paraffine †
 phosphor (roode) †
 schellakwas †
 seccotine †
 smeerolie †
 spindelolie †
 stearine †
 sublimaat †
 vulmassa v. electrotechn. (80%
 hars'en 20% petroleum-jelly) †
 ijzervitriool †

Te koop aangeboden:

aluin †
 ammonia liq. (10%) †
 ammoniumfosfaat †
 ammoniumsulfide †
 antichloor †
 antimoon (regulus) †
 arsenicum †
 bariumcarbonaat †
 bariumsuperoxyde †
 benzoëzuur †
 bicalciumfosfaat †
 bloem van zwavel †
 bruinsteen †
 carbolzuur †
 chloorbarium †
 chloorcalcium †
 chloorloog †
 citroenolie †
 cobaltoxyde †
 geelhoutextract †
 gelatinepoeder †
 glycerine †
 kaliummetabisulfaat †
 kalisalpetet †

karweizaadolie †
 kopersulfaat †
 kwik †
 kwikvermilloen †
 melkzuur †
 mercuronitraat
 mierenzuur †
 molybdeenzure ammoniak
 molybdeenzuur natrium
 natriumfosfaat †
 natronloog †
 pepermuntolie †
 puimsteenpoeder †
 pyrogallol †
 salmiak †
 seignettezout
 sublimaat
 thoriumnitraat †
 ultramarijn †
 wijnsteen
 Wood's metaal
 zwavelchloride †
 zwavelijzer †

De met † gemerkte stoffen aan te bieden aan of aan te vragen bij het Bureau voor Handelsinlichtingen, Oudebrugsteeg 16, Amsterdam (Dir. O. KAMERLINGH ONNES).

Bij alle aanvragen en aanbiedingen — zoowel aan het Bureau voor Handelsinlichtingen als aan den Redacteur — behoort een postzegel voor antwoord of doorzending te worden ingesloten.

Correspondentie.

J. te A. Gegevens voor lezingen, als door U bedoeld, zult U gemakkelijk vinden in: G. MARTIN, *Triumphs & Wonders of Modern Chemistry* (London, 1913, 538 pp., 76 fig.). Sir WILLIAM A. TILDEN, *Chemical Discoveries and Invention in the Twentieth Century* (London, 1916, 487 pp., 150 fig. and portr.).

B. te R. Over de ontdekking van het vacuüm-apparaat door E. C. HOWARD (1812) zie EDM. O. VON LIPP MANN, *Abhandlungen und Vorträge zur Geschichte der Naturwissenschaften*; Leipzig, 1913, II, 395.

B. te A. Zie: GEHES Codex der Bezeichnungen von Arzneimitteln, kosmetischen Präparaten und wichtigen technischen Produkten, mit kurzen Bemerkungen über Zusammensetzung, Anwendung und Dosierung (GEHE & Co. A. G., Dresden-N., 2. Aufl., 1914) en Auskunftsboek für die chemische Industrie herausgegeben von H. BLÜCHER (Berlin, F. SIEMENROTH, 8. Aufl., 1913).

S. te V. Zie A. GOCKEL, Die Radio-aktivität von Böden und Quellen; Braunschweig, Sammlung-Vieweg, 1914, 108 pp.

B. te D. Voor het brandgevaar, dat celluloid oplevert, zie D. W. WOOD, Celluloid Dangers with Some Suggestions; London, The British Fire Prevention Committee, 8 Waterloo Place, Pall Mall, 1913, 2 s. 6 d. Report of the Departmental Committee on Celluloid (presented to both Houses of Parliament); EYRE & SPOTTISWOODE, Ltd., East Harding Street, London, E.C., 1913, 3 d. C. PRIEST, E. STICH, W. VIEWEG, Das Zelluloid (Beschreibung seiner Herstellung, Verarbeitung und seiner Ersatzstoffe); Halle a. S., W. KNAPP, 1913, 205 pp., M. 8.60.

D. te G. De door U bedoelde verhandeling van STANISLAO CANNIZZARO is in 1858 verschenen in Il Nuovo Cimento 7, 321—366. Een Engelsche vertaling verscheen in 1910 als No. 18 der Alembic Club Reprints; een Duitsche in 1891 als No. 30 van OSTWALD'S „Klassiker“. Zie ook: Chem. Weekbl. 7, 882 (1910).

In welke Nederlandsche Bibliotheek zijn te vinden:
Annual Report of the Board of Scientific Advise for India.
Scientific Monthly.

Men verplicht de Redactie zeer met opgaaf van drukfouten, die in den loopenden jaargang voorkomen. Zij zullen in de laatste aflevering van den jaargang worden vermeld.

Ter bespreking zijn ontvangen:

E. GÉRARD, Traité des urines (L'analyse des urines); Paris, 1913, 568 pp.
A. ESCAICH, Les anomalies de l'urine, leur recherche simplifiée; Paris, 1914, 164 pp.

R. NASINI, G. M. LEVI, D. MENECHINI, A. MIOLATI, F. GARELLI, R. LEPETIT, La chimica e le industrie chimiche in Italia nel momento attuale; Roma, 1916, 155 pp.

W. T. BOONE, A Complete Course of Volumetric Analysis; London, 1918, 164 pp.